III-19.128 v. II

DUMITRU BULGARIU

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZĂ – PRINCIPII 1

Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza" Iași

Dumitru BULGARIU Laura BULGARIU

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZĂ

PRINCIPII

Volumul II

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Carte publicată cu sprijinul Ministerului Educaţiei, Cercetării, Tineretului şi Sportului, prin Autoritatea Naţională pentru Cercetare Ştiinţifică, grant PNCDI nr. 52141 / 2008-2011

Referenţi ştiinţifici:

Prof. univ. dr. ION SANDU
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza", Iaşi.

Prof. univ. dr. TEODOR MĂLUŢAN
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi", Iaşi

Conf. univ. dr. TRAIAN GAVRILOAIEI
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza", Iaşi

Coperta: Manuela Oboroceanu

ISBN general: 978-606-714-049-1
ISBN vol. 2: 978-606-714-093-4

© Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza", Iaşi, 2014
700109 – Iaşi, str. Pinului, nr. 1A, tel./fax: (0232) 314947
http:// www.editura.uaic.ro e-mail: editura@uaic.ro

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dumitru BULGARIU Laura BULGARIU

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZĂ

PRINCIPII

Volumul II

B.C.U. IASI
791798

Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" Iaşi
2014

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
BULGARIU, DUMITRU
Metode instrumentale de analiză: principii / Dumitru Bulgariu. - Iaşi: Editura Universităţii „Al. I. Cuza", 2014-
vol.
ISBN 978-606-714-049-1
Vol. 2.: Principii. - 2014. - Bibliogr. - ISBN 978-606-714-093-4

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cuprins

I. Noţiuni introductive

I.1. Elaborarea metodologiilor de analiză. 9
I.2. Metodele instrumentale de analiză 13
I.2-1. Clasificarea metodelor instrumentale de analiză 14
I.2-2. Aparatura utilizată în analiza instrumentală 16
I.2-3. Etalonarea metodelor şi aparatelor analitice. 18
I.2-4. Analiza cantitativă. 22
I.3. Selecţia metodelor analitice 23
Bibliografie. 26

II. Metode electroanalitice – Principii de bază.

II.1. Electrod. Reacţii electrochimice. Potenţial de electrod 30
II.2. Celule electrochimice 35
Bibliografie. 38

III. Metode potenţiometrice

III.1. Electrozi utilizaţi în potenţiometrie 41
III.1-1. Electrozi indicatori 42
III.1-2. Electrozi de referinţă. 50
III.2. Legea cantitativă a potenţiometriei 53
III.3. Variante analitice ale metodelor potenţiometrice 55
III.3-1. Metoda potenţiometrică directă 55
III.3-2. Metoda potenţiometrică indirectă 58
Bibliografie. 60

IV. Metode voltametrice

IV.1. Consideraţii generale. 63
IV.2. Clasificarea metodelor voltametrice 65
IV.3. Aparatura utilizată în voltametrie 67
IV.4. Metode polarografice. 68
IV.4-1. Principiul metodei 68
IV.4-2. Caracteristicile analitice al polarogramelor 70
IV.4-3. Aparatura utilizată în polarografie 71
IV.4-4. Legea cantitativă a polarografiei 74
IV.4-5. Aplicaţiile analitice ale metodelor polarografice. 75

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.4-6. Tehnici polarografice avansate 76
IV.5. Titrarea amperometrică 79
IV.5-1. Principiul metodei 79
IV.5-2. Aparatura utilizată în titrarea amperometrică 81
IV.5-3. Aliura curbelor de titrare amperometrică 82
IV.5-4. Aplicaţiile analitice ale titrărilor amperometrice 84
IV.6. Alte metode voltametrice 86
IV.6-1. Voltametria ciclică 86
IV.6-2. Voltametria de redizolvare anodică 89
IV.6-3. Cronopotenţiometria 92
Bibliografie 96

V. Metode culometrice

V.1. Principiul metodei 97
V.2. Legea cantitativă a metodelor coulometrice 98
V.3. Metode coulometrice la potenţial controlat 99
V.4. Metode coulometrice la curent controlat 102
Bibliografie 104

VI. Metode conductometrice

VI.1. Principul metodei 107
VI.2. Mărimi conductometrice 108
VI.3. Legea cantitativă a conductometriei 110
VI.4. Aparatura utilizată în conductometrie 111
VI.5. Aplicaţiile analitice ale metodelor conductometrice 112
VI.5-1. Metode conductometrice directe 113
VI.5-2. Metode conductometrice indirecte 113
Bibliografie 117

VII. Metode optice de analiză – Principii generale

VII.1. Caracteristicile radiaţiilor electromagnetice 119
VII.2. Interacţiunea radiaţiei electromagnetice cu sistemele chimice . . . 119
VII.3. Clasificarea metodelor spectrometrice de analiză 121
VII.4. Aparatura utilizată în analiza spectrometrică 125
VII.5. Aplicaţiile analitice ale metodelor spectrometrice de analiză . . . 129
Bibliografie 132

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VIII. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ

VIII.1. CONSIDERAŢII TEORETICE 135
VIII.2. LEGEA CANTITATIVĂ A SPECTROMETRIEI DE EMISIE ATOMICĂ 137
VIII.3. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ 139
VIII.4. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ 141
VIII.4-1. Flacăra – sursă de atomizare şi excitare în flamfotometrie 141
VIII.4-2. Aparatura utilizată în flamfotometrie. 144
VIII.4-3. Aplicaţii analitice ale flamfotometriei. 145
VIII.5. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ÎN ARC, SCÂNTEIE ELECTRICĂ ŞI PLASMĂ. 147
VIII.5-1. Aparatura utilizată în spectrochimie 148
VIII.5-2. Electrozii spectrali. 150
VIII.5-3. Surse de vaporizare şi excitare. 151
VIII.5-4. Receptorii spectrali. 156
VIII.5-5. Aplicaţiile analitice ale spectrometriei de emisie în arc, scânteie electrică şi plasmă. 157
VIII.5-2.1. Analiza calitativă. 158
VIII.5-2.2. Analiza semicantitativă 162
Bibliografie. 164

IX. SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE ATOMICĂ

IX.1. CONSIDERAŢII TEORETICE 167
IX.2. LEGEA CANTITATIVĂ A SPECTROMETRIEI DE ABSORBŢIE ATOMICĂ 168
IX.3. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE ATOMICĂ 169
IX.4. ANALIZA CANTITATIVĂ. 174
IX.5. APLICAŢIILE ANALITICE ALE SPECTROMETRIEI DE ABSORBŢIE ATOMICĂ. 175
Bibliografie. 177

X. SPECTROMETRIA DE RADIAŢII X

X.1. CONSIDERAŢII GENERALE 179
X.2. FLUORESCENŢA DE RADIAŢII X. 180
X.2-1. Principiul metodei 180
X.2-2. Aparatura utilizată în fluorescenţa de radiaţii X. 182
X.2-3. Aplicaţiile analitice al fluorescenţei de radiaţii X 188
X.3. SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE DE RADIAŢII X 194
Bibliografie 196

BUCHAREST / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

XI. SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS

XI.1. CONSIDERAŢII GENERALE 197
XI.2. SPECTRELE DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS 199
XI.3. CORELAREA SPECTRELOR DE ABSORBŢIE ÎN UV-VIS CU STRUCTURA MOLECULARĂ 201
XI.4. LEGEA CANTITATIVĂ A ABSORBŢIEI MOLECULARE 202
XI.5. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS 205
XI.6. APLICAŢII ALE SPECTROMETRIEI DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS. . . . 209
XI.6-1. Analiza calitativă 209
XI.6-2. Analiza cantitativă directă. 210
XI.6-3. Analiza cantitativă indirectă. 214
Bibliografie 217

XII. SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN IR

XII.1. CONSIDERAŢII GENERALE. 219
XII.2. DESCRIEREA FIZICĂ A ABSORBŢIEI RADIAŢIILOR IR. 221
XII.3. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROMETRIA IR 224
XII.4. INTERPRETAREA SPECTRELOR DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN IR 228
XII.5. SPECTROMETRIA RAMAN 231
Bibliografie 234

XIII. METODE BAZATE PE DIFUZIA LUMINII

XIII.1. CONSIDERAŢII GENERALE 237
XIII.2. LEGEA CANTITATIVĂ A TURBIDIMETRIEI ŞI NEFELOMETRIEI. 238
XIII.3. APLICAŢIILE ANALITICE ALE METODELOR BAZATE PE DIFUZIA RADIAŢIILOR ELECTROMAGNETICE. 240
Bibliografie 245

XIV. SPECTROMETRIA DE MASĂ

XIV.1. CONSIDERAŢII GENERALE. 247
XIV.2. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROMETRIA DE MASĂ 249
XIV.3. APLICAŢII ANALITICE ALE SPECTROMETRIEI DE MASĂ 254
Bibliografie 258

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.
NOŢIUNI INTRODUCTIVE

Caracterizarea univocă şi riguroasă a probelor geologice necesită investigaţii laborioase care depăşesc cu mult limitele metodelor analitice convenţionale. De exemplu, pentru caracterizarea unei roci, compoziţia chimică este necesară, însă nu şi suficientă. În astfel de cazuri, strategiile experimentale, alături de analizele chimice (*ss.* determinarea compoziţiei chimice), includ analize mineralogice (determinarea conţinutului de minerale componente şi modul lor de asociere), studii de structură şi textură etc., iar informaţiile obţinute trebuie corelate între ele şi interpretate integrat. Aceasta deoarece analiza probelor geologice nu se limitează doar la determinarea unor compoziţii sau structuri.

I.1.
ELABORAREA METODOLOGIILOR DE ANALIZĂ

Efectuarea unei analizei, prin metode chimice sau instrumentale, necesită cunoaşterea proprietăţilor fizice şi chimice ale materialelor analizate şi a legilor fundamentale ale chimiei. Indiferent în ce domeniu sunt aplicate metodele de analiză (chimice sau instrumentale), corelarea principiilor teoretice cu datele experimentale este fundamental necesară, deoarece numai în acest mod se poate realiza importanţa fiecărei etape dintr-un procedeu de analiză aplicat şi semnificaţiile concrete ale rezultatelor experimentale.

Orice metodă de analiză exploatează, într-o formă sau alta, corelaţiile reciproce dintre compoziţia, structura şi proprietăţile substanţelor. În cazul probelor geologice aceste corelaţii sunt necesare dar nu şi suficiente [*v. capitolul I, volumul I*]. Caracterizarea riguroasă a probelor geologice necesită o serie de studii suplimentare referitoare la „istoria" geologică şi geochimică a probei studiate, deoarece este important în interpretarea rezultatelor să se cunoască „de unde" (sursa) şi „cum" (geneza, transportul, transformările etc.) au provenit în perimetrul studiat materialele din care au fost prelevate probele analizate, cadrul fizico-geografic şi geologic al zonei cercetate etc. Determinarea compoziţiei şi structurii materialelor geologice necesită elaborarea unor strategii experimentale complexe [*figura I.1*], în care etapele de lucru trebuie să ţină cont de scopul urmărit, complexitatea probelor studiate, metodele cele mai adecvate pentru obţinerea informaţiilor cerute, obiectivele propuse, disponibilităţile tehnice, costul şi utilitatea studiului. În astfel de cazuri este mult mai dificil de formulat un algoritm general, cu un domeniu de aplicabilitate mai larg.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
GEOLOGIE-GEOGRAFIE

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

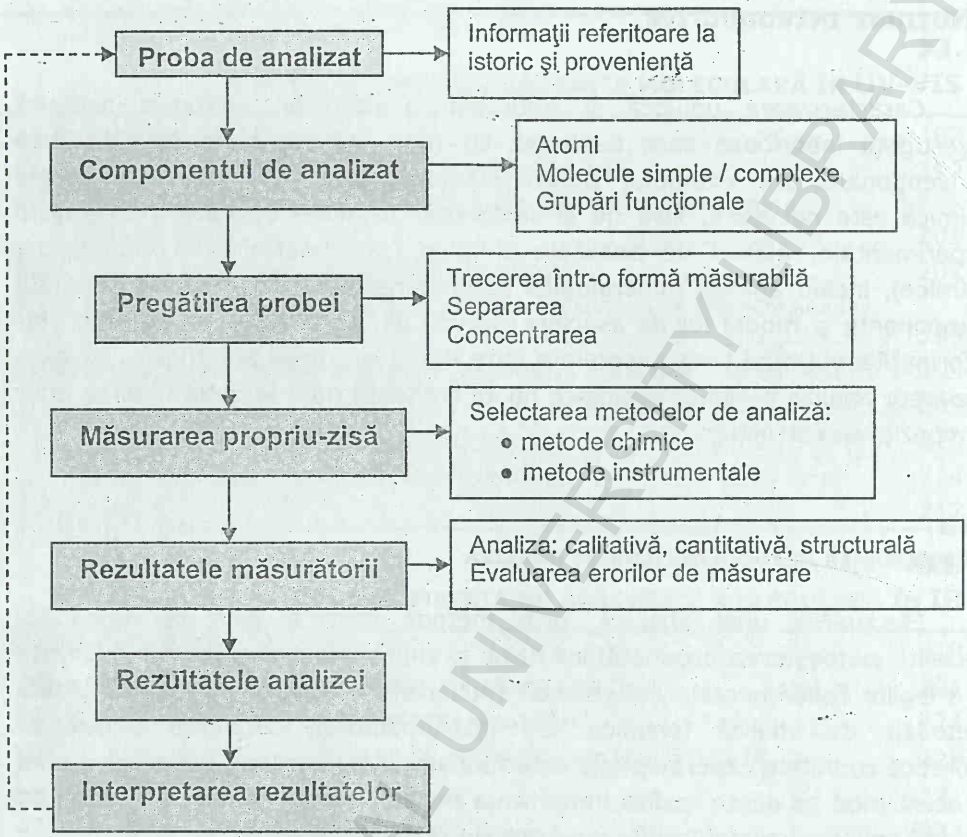


Figura I.1. Strategia experimentală pentru realizarea unei analize complete.

În metodologiile experimentale de studiu a probelor geologice, metodele analitice au un rol fundamental:

- valoarea concluziile şi interpretările formulate pe baza rezultatelor depind în mod esenţial de „calitatea" rezultatelor analizelor efectuate;
- de performanţele metodelor analitice utilizate şi precizia cu care s-a realizat calibrarea acestora depinde în mare măsură relevanţa analitică a rezultatelor.

Selecţia metodei optime pentru un anumit studiu şi calibrarea acesteia reprezintă etape esenţiale într-o analiză. Alegerea celei mai bune metodei pentru determinarea unui anumit analit şi dimensionarea unei metodologii de analiză adecvată, se realizează în funcţie de anumite cerinţe (analitice – exactitatea, precizia, acurateţea, sensibilitatea etc.; economice – costul, utilitatea, potenţialele valorificări, rapiditatea etc.) şi condiţii impuse de analiză (impuse de obiectivele analizei şi natura probei supusă analizei). Din

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

punct de vedere analitic pentru alegerea unei metode trebuie să se precizeze condiţiile de optim în raport cu natura probei analizate a următorilor factori: *acurateţea, precizia, sensibilitatea, domeniul de lucru.*

În practică se întâlnesc frecvent situaţii a căror rezolvare depinde în cea mai mare parte de inteligenţa şi buna pregătire a analitului:

(i) Pentru unul şi acelaşi analit există mai multe metode de determinare potenţial aplicabile. Literatura de specialitate oferă o diversitate relativ largă de metode şi tehnici de lucru, însă aceste nu trebuie aplicate în mod mecanic. Chiar dacă există similitudini între tipurile de probe ce trebuie analizate şi între condiţiile de lucru, acestea nu pot fi şi identice. Orice metodă de analiză trebuie gândită şi aplicată concordant cu natura probei de analizat, scopul urmărit şi criteriile de relevanţă analitică impuse rezultatelor.

(ii) Analitul poate fi prezent în probă în concentraţii foarte mici (de multe ori la limita de detecţie a metodelor uzuale de analiză). În aceste cazuri, fie sunt utilizate metode de analiză cu sensibilitate mai ridicată, fie se procedează la o preconcentrare a analitului până la o valoare superioară limitei de detecţie a metodei disponibile pentru analiză.

(iii) Matricea probei are o compoziţie complexă (de multe ori puţin cunoscută). În aceste cazuri, fie se recurge la fracţionarea probei, urmată de separarea şi determinarea analitului, fie se aplică probei o serie de pretratamente pentru eliminarea interferenţelor.

(iv) Varietatea largă a probelor ce trebuie analizate impune utilizarea de procedee de lucru şi metode de analiză extrem de diverse care, de multe ori, fie nu sunt suficient de bine puse la punct, fie nu sunt accesibile analistului.

(v) Imposibilitatea practică de realizare a determinării directe a unui analit (cel mai frecvent din lipsa unor metode suficient de precise). În astfel de cazuri se recurge de obicei la realizarea analizelor prin metode indirecte. Însă, aplicarea unor astfel de procedee presupune manipulări suplimentare a probei, timp de analiză şi costuri mari şi rezultate, de multe ori, discutabile din punct de vedere analitic.

(vi) Număr limitat de standarde şi materiale de referinţă certificate disponibile. Aceasta impune o limitare severă a posibilităţii de comparare a datelor analitice şi atribuirea unor semnificaţii certe acestora.

Prima etapă într-un procedeu analitic o constituie stabilirea clară a obiectivelor urmărite. După definirea clară a obiectivelor analizei, pentru alegerea metodelor analitice trebuie să se precizeze o serie de factori:

- Domeniul de concentraţii – metodele chimice sunt adcevate la determinarea macrocomponenţilor, iar metodele instrumentale sunt cele indicate pentru determinarea microcomponenţilor.

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

• Precizia şi sensibilitatea cerută – în general, cu cât proba de analizat este mai mică (analitul este în cantitate mai mică), cu atât metoda utilizată trebuie să fie mai sensibilă[O.I-1].

O.I-1. Într-o metodă analitică, sensibilitatea desemnează concentraţia minimă dintr-o substanţă care poate fi determinată cu o anumită siguranţă. Precizia unei determinări analitice se referă principial la corectitudinea rezultatului obţinut printr-o metodă analitică. În practică, sensibilitatea unei metode analitice se exprimă în funcţie de doi parametri:
(i) limita de detecţie (de recunoaştere) - concentraţia maximă (sau diluţia minimă) la care un analit poate fi decelat printr-o metodă dată;
(ii) limita de diluţie - volumul maxim de soluţie în care se poate determina cantitatea de analit corespunzătoare limitei de detecţie.
După recomandările I.U.P.A.C., sensibilitatea unei metode analitice se indică printr-un singur parametru – concentraţia limită (D sau pD = - log D), precizându-se totodată şi procedeul experimental (modul de lucru).

• Selectivitatea – în general, cu cât proba de analizat este mai complexă, cu atât metoda analitică utilizată trebuie să fie mai selectivă[O.I-2].

O.I-2. Selectivitatea desemnează, în linii generale, proprietatea unei metode de analiză de a furniza rezultate cu o precizie mai mare la determinarea unui anumit component, comparativ cu ceilalţi componenţi coprezenţi în probă. În unele lucrări de specialitate se utilizează şi termenul de specificitate, considerat, într-o anumită măsură, complementar selectivităţii. Selectivitatea indică o anumită preferinţă pentru un component din probă, iar specificitatea unei metode analitice indică un răspuns (semnal analitic) specific pentru un component al probei.

• Rapiditatea, disponibilităţile şi costul analizei – depind de dotarea laboratorului cu echipamente adecvate şi prezenţa unui personal calificat.

Procesul prin care se stabileşte compoziţia chimică, calitativă sau cantitativă, parţială sau totală, a unei probe sau a unui sistem de probe defineşte procesul analitic de măsură [*figura I.2*]. Procesul de măsurare a unei proprietăţi fizico-chimice, corespunzătoare probei de analizat, decurge după o serie de transformări şi prelucrări ale probei luate în lucru. Acest ansamblu de procese, desemnat uneori prin termenul de *sampling*, are rolul de a aduce proba de analizat într-o formă compatibilă cu procesul de măsură aplicat ulterior.

Datorită complexităţii chimico-structurale, analiza probelor geologice nu se poate realiza totdeauna prin determinarea directă a componenţilor în condiţii de coprezenţă. Aceasta deoarece, pe de o parte, nu există reactivi analitici a căror selectivitate să nu fie influenţată de interferenţe (cazul frecvent al metodelor chimice) şi, pe de altă parte, nici un aparat analitic, oricât de performant ar fi, nu poate da un semnal analitic neperturbat de componenţii coprezenţi în proba supusă analizei. În cazul probelor cu o

complexitate mai redusă se pot face determinări în coprezenţă dacă preliminar componenţii interferenţi sunt transformaţi în forme inactive (în raport cu metoda de determinare a analitului) cu ajutorul agenţilor selectivi de mascare [*v. capitolul II, volumul I*]. Însă acest procedeu nu este totdeauna suficient pentru eliminarea interferenţelor.

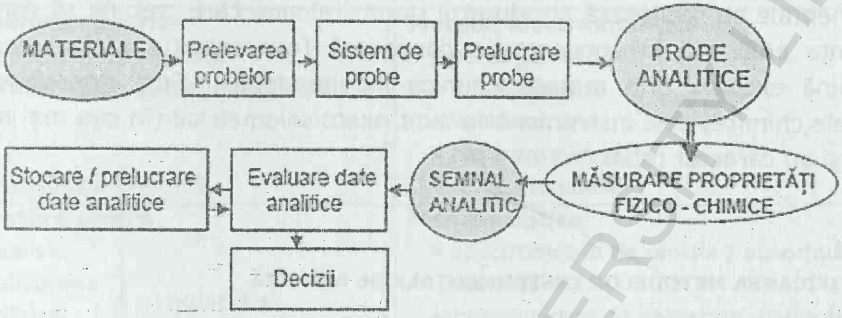


Figura I.2. Reprezentarea simplificată a unui proces analitic de măsură. Deciziile se referă, în general, la procesul analitic de măsură: prelevarea şi prelucrarea probelor, alegerea parametrilor fizico-chimici măsurabili şi a metodelor de analiză etc.

În unele cazuri etapa de separare (în general, etapa de pretratare a probei) nu este necesară sau chiar este contraindicată (exemplu: cazul analizelor de speciaţie). De asemenea, separarea nu constituie totdeauna o etapă distinctă a metodologiei de lucru. Există şi metode de analiză în care separarea analitului se realizează simultan cu determinarea acestuia (exemplu – o parte dintre metodele cromatografice, analiza prin electroforeză etc.).

I.2. METODELE INSTRUMENTALE DE ANALIZĂ

În prezent, deşi studiile în domeniul geochimiei analitice sunt orientate în direcţia perfecţionării aparaturii, tehnicilor şi metodelor de investigaţie, nu trebuie să se tragă concluzia că metodele instrumentale le-au înlocuit total pe cele chimice. În practica analitică, indiferent de domeniu, metodele chimice constituie părţi integrante ale metodelor instrumentale de analiză. Astfel, în orice tip de analiză sunt incluse etape ca prelevarea probelor, solubilizarea, ajustarea pH-lui, operaţii de diluare sau concentrare, precipitare, complexare, eliminarea impurităţilor, interferenţelor sau a speciilor chimice jenante etc.

Metodele instrumentale de analiză se bazează pe măsurarea unor proprietăţi sau mărimi fizice corelate (direct sau indirect) cu compoziţia sau

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

structura chimică. În cele mai multe cazuri, metodele instrumentale se bazează pe măsurarea unor proprietăţi fizice care variază proporţional cu concentraţia analitului Acestea presupun utilizarea unor echipamente în general complexe, bazate pe principii optice, electronice sau termice.

Raportul „proprietate" / „masă (volum)" se determină cu ajutorul unor aparate de măsură care necesită o etalonare prealabilă. Etalonarea metodelor instrumentale se realizează cu ajutorul unor etaloane care trebuie să conţină substanţa analizată în concentraţie cunoscută (concentraţia etaloanelor se determină exclusiv prin metode chimice independente). Spre deosebire de metodele chimice, cele instrumentale sunt nestoichiometrice (în cea mai mare parte) şi au caracter relativ.

I.2-1. Clasificarea metodelor instrumentale de analiză

Metodele geochimiei analitice pot fi clasificate după mai multe criterii, mai mult sau mai puţin particulare, în funcţie de scopul urmărit, procesele care stau la baza metodelor, sensibilitatea metodelor etc. [*v. capitolul I, volumul I*]. Ţinând cont că practica analitică în geoştiinţe cuprinde trei aspecte majore: analiza calitativă, analiza cantitativă şi analiza structurală, care vizează, atât componenţii mineralogici, cât şi componenţii chimici ai probelor, atunci metodele instrumentale de analiză aplicate în acest domeniu . pot fi încadrate în două grupe principale: (**i**) metode de determinare a mineralelor şi (**ii**) metode de determinare a compoziţiei chimice. Această clasificare, deşi este intuitivă, nu oferă decât o imagine extrem de generală asupra scopului urmărit şi principiilor care stau la baza metodelor.

Ţinând cont de principiile care stau la baza metodelor, respectiv de tipul proprietăţii fizice sau fizico-chimice măsurate metodele instrumentale de analiză sunt grupate în 7 clase principale: metode electroanalitice, metode optice, metode termice, metode magnetice, metode radiometrice, metode difractometrice şi metode fragmentometrice [*tabelul I.1*]. Această clasificare este doar de uzanţă metodologică.

Metodele instrumentale au o viteză mare de execuţie şi posibilităţi de înregistrare automată, astfel încât ele pot fi aplicate la controlul analitic continuu şi automat al unor sisteme analitice variabile. De multe ori pentru aplicarea metodelor instrumentale nu este necesară o prelucrare chimică a materialului supus analizei, însă este indispensabilă realizarea în prealabil a unor seturi de etaloane sintetice, cu conţinuturi exact cunoscute ale

BCU MIHAI EMINESCU UNIVERSITY LIBRARY

elementelor de determinat, pentru comparaţie (cazul analizelor radiometrice spectrochimice, röntgenografice etc.). Pentru metodele instrumentale, etalonarea are o importanţă deosebită, deoarece precizia determinărilor depinde de precizia şi acurateţea cu care se realizează etalonarea.

Tabelul I.1. Clasificarea metodelor instrumentale de analiză.

Proprietatea fizică măsurată	Metoda instrumentală de analiză
De natură electrică: • potenţial de electrod • intensitatea curentului electric • rezistenţa electrică	**Metode electroanalitice:** • potenţiometrie • amperometrie • voltametrie • electrogravimetrie • conductometrie
De natură optică: • emisia • absorbţia • difuzia • refracţia • difracţia } radiaţiilor electromagnetice	**Metode optice:** • spectrometria de emisie / absorbţie atomică • spectrometria de absorbţie moleculară (UV-VIS, IR) • nefelometria • spectrometria de fluorescenţă etc.
De natură termică: • proprietăţi termice	**Metode termice de analiză:** • termogravimetria (TG) • termogravimetria derivată (DTG) • analiza termică diferenţială (DTA)
De natură magnetică: • proprietăţi magnetice	**Metode magnetice:** • spectrometria de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) • spectrometria de rezonanţă electronică de spin (RES)
Radioactivitatea	**Metode radiochimice:** • diluţia izotopică • activarea cu neutroni
Raportul masă / sarcină electrică	**Metode fragmentometrice:** • spectrometria de masă

În macroanalize metodele instrumentale au o precizie mai mică decît metodele chimice, însă în microanalize metodele instrumentale sunt de neînlocuit. Pe de altă parte, metodele instrumentale sunt mai exacte, mai sensibile şi mai selective decât metodele chimice şi au aplicaţii mai largi, atât la determinarea compoziţiei chimice, cât şi la determinarea structurii substanţelor sau la studiul mecanismelor de reacţie. În practică cele mai bune rezultate se obţin cuplând judicios metodele chimice cu cele instrumentale.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.2-2.
APARATURA UTILIZATĂ ÎN ANALIZA INSTRUMENTALĂ

După cum am precizat anterior, un proces analitic de măsură reprzintă procesul prin care se stabileşte compoziţia chimică, calitativă sau cantitativă, parţială sau totală, a unei probe sau a unui sistem de probe defineşte procesul analitic de măsură [*figura I.2*] Dacă alegerea procesului de măsurare este greşită, atunci: (**i**) ori semnalele analitice rezultate din experimente sunt inexistente; (**ii**) ori semnalele analitice obţinute nu pot fi interpretate în raport cu proba iniţială.

Purtătorul informaţiei analitice rezultate din procesul de măsurare a unei proprietăţi fizico-chimice cu ajutorul unui aparat analitic reprezintă „semnalul analitic". Practic, un semnal analitic este o reprezentare bidimensională a informaţiei analitice produsă de un instrument analitic prin dependenţa unei mărimi fizice măsurate (P) funcţie de un parametru fizic (λ). Valoarea semnalului P(λ) este dependentă de concentraţiile C_i ale componenţilor A_i (i = 1-n) din proba analitică. Informaţiile analitice furnizate de un aparat de măsură sunt convertite în *date analitice*, fie din domeniul semnalelor electrice, fie din domeniul semnalelor „ne-electrice" [*v. capitolul I, volumul I*].

Toate metodele instrumentale au următoarele caracteristici generale:

- condiţiile experimentale – fixate prin totalitatea parametrilor care determină natura chimică şi fizică a sistemului analitic investigat şi a măsurătorilor ce trebuie efectuate;
- semnalul de intrare (semnalul de comandă sau de excitaţie) – reprezintă perturbarea aplicată semnalului pentru obţinerea unui semnal caracteristic măsurabil;
- răspunsul (semnalul de ieşire) – totalitatea fenomenelor care se produc în sistem sub acţiunea semnalului de intrare (inclusiv modificarea lui); când răspunsul unui sistem nu este măsurabil, acesta se transformă într-un semnal măsurabil corespunzător cu ajutorul traductoarelor;
- caracteristicile specifice semnalului de ieşire – pentru un semnal analitic de intrare sunt generate mai multe semnale de ieşire; pentru măsurătorile cantitative se aleg acele semnale care dau informaţiile cu utilitatea cea mai mare (selectivitatea şi sensibilitatea maximă), se pot măsura rapid şi pot fi interpretate teoretic (acestea reprezintă „semnalele analitice").

Din punct de vedere tehnic, efectuarea unei analize instrumentale necesită parcurgerea a două etape:

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

• excitarea sistemului chimic studiat (proba de analizat) – se realizează prin aplicarea unui semnal de intrare de natură chimică sau fizică;

• măsurarea semnalului de ieşire al sistemului (răspunsul aparatului; semnal analitic).

În principal, un aparat utilizat la analiza instrumentală este alcătuit din următoarele părţi componente principale [*figura I.3*]: (i) generator de semnal, (ii) traductor, (iii) sistem de măsură şi înregistrator. În tabelul I.2 sunt prezentate câteva exemple de unităţi componente care intră în alcătuirea unor aparate utilizate în analiza instrumentală.

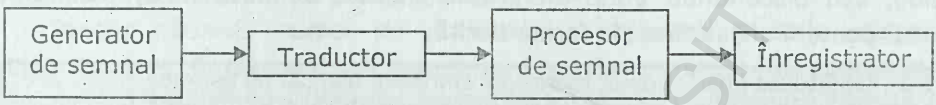


Figura I.3. Schema bloc generală a unui aparat utilizat în analiza instrumentală.

Generatorul de semnal – reprezintă sursa de semnal, care este o mărime fizică sau chimică ce reflectă prezenţa şi concentraţia speciei de analizat din probă (exemplu: intensitatea radiaţiei luminoasă, temperatura, concentraţia etc.).

Traductorul – converteşte semnalul primit de la probă într-un semnal, de cele mai multe ori de natură electrică (curent, tensiune), legat printr-o anumită relaţie cu mărimea de măsurat. Cei mai frecvent folosiţi traductori sunt: fotodetectorii, termistorii şi senzorii electrochimici.

Procesor de semnal – modifică semnalul „tradus", aducându-l într-o formă accesibilă pentru înregistrare (prin amplificare, integrare etc.).

Înregistratorul – converteşte semnalul procesat într-un semnal vizibil pentru analist (poziţia acului indicator pe scală, unităţi digitale etc.).

Tabelul I.3. Unităţi componente a unor aparate utilizate în analiza instrumentală.

Aparat	Semnal de intrare/ieşire	Generator de semnal	Traductor	Procesor de semnal	Înregistrator
pH-metru	Activitatea H^+/ potenţial electric	Proba de analizat	Cuplu de electrozi	Amplificator	Unităţi digitale
Spectro-fotometru	Radiaţii VIS / curent electric	Sursa de radiaţii	Celula fotoelectrică	Amplificator	Unităţi scală

Pentru fiecare semnal de intrare se generează mai multe semnale de ieşire. Dintre semnalele de ieşire, pentru măsurătorile cantitative, se aleg doar acelea care dau informaţiile cele mai utile, au selectivitate şi sensibilitate maximă, se pot măsura repede şi pot fi interpretate teoretic. Astfel de semnale se numesc *semnale analitice*. Pentru a putea măsura adecvat

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" UNIVERSITY LIBRARY

semnalele analitice date de proba supusă analizei, aparatele utilizate în analiza instrumentală trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- raportul semnal / zgomot să fie optim[O.I-3];
- viteza de afişare a rezultatelor să fie cât mai mare;
- aparatul să aibă o construcţie cât mai simplă;
- aparatul să aibă o sensibilitate şi o specificitate adecvată;
- funcţia de transfer a instrumentului de măsură să fie liniară şi cu pantă mare[O.I-3].

Informaţia analitică poate fi redată continuu printr-un sistem de măsură analog, sau discontinuu printr-un sistem digital. De asemenea, rezultatul analizei poate fi afişat direct în forma dorită.

O.I-3. Raportul semnal/ zgomot reprezintă semnalul real dat de aparat. Funcţia de transfer a instrumentului reprezintă raportul dintre mărimea semnalului de intrare al traductorului şi a celui de ieşire. Precizia şi sensibilitatea unui aparat este cu atât mai mare cu cât funcţia de transfer este liniară şi are o pantă mai mare.

Dezvoltarea intensivă a tehnicii din ultima perioadă a făcut posibilă utilizarea microprocesoarelor în aparatele de analiză instrumentală, în care pot fi incluse sisteme de prelucrare a datelor, care să permită afişarea unei informaţii bogate şi multiple în legătură cu sistemul analizat, mergând până la optimizarea şi controlul condiţiilor experimentale de lucru şi prelucrarea statistică a rezultatelor obţinute.

I.2-3. Etalonarea metodelor şi aparatelor analitice

Principalul dezavantaj al metodelor instrumentale de analiză îl reprezintă faptul că sunt metode relative (comparative), care necesită etalonarea (calibrarea) aparaturii utilizate. De aceea o etapă importantă în efectuarea determinărilor analitice cu ajutorul metodelor instrumentale, o constituie etapa de etalonare. În general, metode comparative de analiză (metode bazate pe curbe de calibrare sau etalonare) sunt incluse în două grupe:

(i) metodele de analiză bazate pe funcţii analitice virtual cunoscute sau aproximate prin funcţii polinomiale sau prin relaţii emiprice;

(ii) metode de analiză bazate pe funcţii analitice a căror expresie matematică nu este simplă şi care cuprinde parametri chimici sau specifici, ale căror valori depind foarte mult de condiţiile experimentale de lucru.

Etalonarea se realizează cu ajutorul unor etaloane (sunt soluţii care au o concentraţie exact cunoscută a componentului de analizat), iar metoda de

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

etalonare se alege în funcţie de: procedeul analitic utilizat, răspunsul aparatului, interferenţele datorate efectului de matrice, numărul probele analizate, condiţii şi cerinţe impuse de obiectivele analizei.

Principalele metode de etalonare a metodelor şi aparatelor utilizate în analiza instrumentală sunt: metoda curbei de etalonare, metoda comparaţiei şi metoda adaosului.

Metoda curbei de etalonare. Utilizarea aceste metode pentru etalonare presupune parcurgerea a trei etape: **(i)** prepararea setului de etaloane; **(ii)** trasarea curbei de etalonare; **(iii)** determinarea concentraţiei speciei de analizat prin interpolare liniară grafică.

Pentru *trasarea curbei de etalonare* se prepară o serie etaloane (obişnuit, 4 – 6 etaloane), care conţin specia analizată în concentraţii cunoscute şi crescătoare. Probele etalon folosite pentru etalonare trebuie să aibă compoziţia cât mai apropiată de cea a probelor de analizat, în ceea ce priveşte speciile chimice coprezente (să aibă efect de matrice similar). Pentru prepararea etaloanelor se utilizează substanţe cu puritate corespunzătoare, iar condiţiile de lucru trebuie riguros controlate. Se măsoară apoi „semnalul analitic" (S) pentru fiecare etalon preparat. Este recomandat să se efectueze mai multe măsurători pentru fiecare soluţie în parte, în calcul luându-se media acestora. Curba de etalonare se obţine reprezentând grafic variaţia semnalului analitic obţinut în funcţie de concentraţia etaloanelor [*figura I.4*]. Aceste curbe de etalonare depind semnificativ de condiţiile de lucru şi de aceea trebuie verificate periodic.

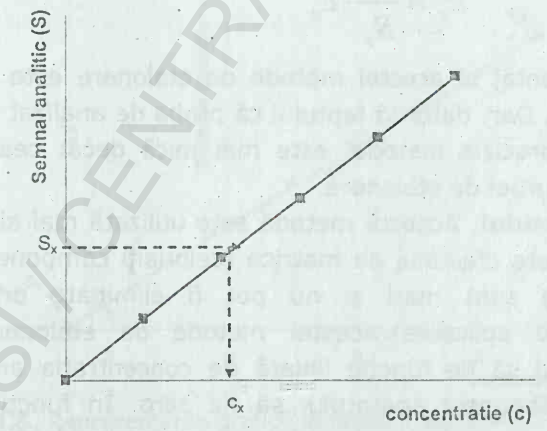


Figura I.4. Reprezentarea grafică a curbei de etalonare.

După trasarea curbei de etalonare pentru determinarea concentraţiei de analit din proba de analizat se procedează astfel: se aduce analitul (printr-un

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

procedeu convenabil) în aceeaşi formă ca şi cea din etaloane şi se ajustează condiţiile de lucru ale probei de analizat astfel încât acestea să fie identice cu cele ale etaloanelor. Se măsoară semnalul analitic pentru proba de analizat (S_x), în aceleaşi condiţii ca şi în cazul probele etalon. Conţinutul analitului în proba de analizat (c_x) se determină prin interpolare grafică pe curba de etalonare [*figura I.3*].

Determinarea concentraţiei analitului din proba analizată se poate face mult mai exact dacă valorile experimentale ale semnalului analitic şi cele ale concentraţiilor sunt reprezentate grafic în Excel, iar concentraţia (c_x) se calculează din ecuaţia dreptei de regresie. Reprezentarea grafică în Excel redă de asemenea valoarea coeficientului de regresie (R^2), care arată abaterea valorilor experimentale de la dependenţa liniară calculată teoretic.

Metoda curbei de etalonare este cea mai frecvent utilizată metodă de etalonare. Principalele avantaje ale acestei metode rezultă din faptul că este posibilă compararea a mai multor valori, ceea ce face ca dreapta de etalonare să aproximeze mai bine datele analitice (precizia determinărilor va fi mai ridicată).

Metoda comparaţiei. În acest caz pentru comparaţie se utilizează un singur etalon, de concentraţie cunoscută (c_e), pentru care se măsoară semnalul analitic S_e. În aceleaşi condiţii experimentale se măsoară semnalul analitic pentru proba de analizat (S_x), iar concentraţia speciei de analizat din probă (c_x) se calculează din raportul:

$$\frac{S_e}{S_x} = \frac{c_e}{c_x} \quad \Rightarrow \quad c_x = \frac{S_x}{S_e} \cdot c_e \qquad \text{(I.1)}$$

Principalul avantaj al acestei metode de etalonare este determinat de rapiditatea de lucru. Dar, datorită faptului că proba de analizat se compară cu un singur etalon, precizia metodei este mai mică decât cea obţinută prin utilizarea metodei curbei de etalonare.

Metoda adaosului. Această metodă este utilizată mai ales atunci când interferenţele datorate efectului de matrice (celorlalţi componenţi prezenţi în proba de analizat) sunt mari şi nu pot fi eliminate printr-o metodă convenabilă. Pentru aplicarea acestei metode de etalonare trebuie ca răspunsul aparatului să fie funcţie liniară de concentraţia analitului, iar în absenţa acestuia răspunsul aparatului să fie zero. În funcţie de cerinţele analizei, etalonarea prin metoda adaosului se poate aplica în două variante.

- Varianta 1. Peste proba de analizat de concentraţie c_x, se adaugă o cantitate mică (bine cunoscută) dintr-un etalon de concentraţie c_e şi măsoară semnalul analitic. Dacă se notează cu S_x semnalul analitic obţinut pentru

BCU "MIHAI EMINESCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

proba de analizat şi cu S_{x+e} semnalul analitic obţinut pentru proba de analizat peste care s-a adăugat etalon, atunci concentraţia c_x poate fi calculată din raportul:

$$\frac{S_x}{S_{x+e}} = \frac{c_x}{c_x + c_e} \quad \Rightarrow \quad c_x = \left(\frac{S_x}{S_{x+e} - S_x} \right) \cdot c_e \qquad \text{(I.2)}$$

Relaţia I.2 poate fi direct aplicată numai dacă în proba de analizat s-a adăugat o cantitate de etalon mult mai mică decât proba analizată. În caz contrar trebuie efectuate o serie de corecţii care ţin cont de variaţiile de masă sau de volum.

• Varianta 2 (grafică). Conduce la rezultate cu precizie mai mare decât în cazul primei variante şi se aplică de obicei pentru analizele în soluţie. Procedeul este următorul: în mai multe flacoane cotate (cu volume adecvate) se introduc volume egale din proba de analizat; se adaugă în fiecare flacon cotat, cu excepţia primului, volume crescătoare bine cunoscute şi măsurate dintr-o soluţie etalon ce conţine analitul; flacoanele cotate se aduc la semn cu un solvent adecvat, se omogenizează şi se măsoară semnalul analitic pentru fiecare soluţie în parte. Reprezentând grafic valorile obţinute pentru semnalul analitic în funcţie de concentraţiile cunoscute de analit adăugate în fiecare probă se obţine o dreaptă [*figura I.5*]. Valorile semnalului analitic vor fi mai mari decât cel corespunzător probei de analizat în cazul unui efect de matrice pozitiv şi mai mici în cazul unui efect de matrice negativ. În ambele cazuri, prelungirea dreptelor obţinute va intersecta abscisa în acelaşi punct.

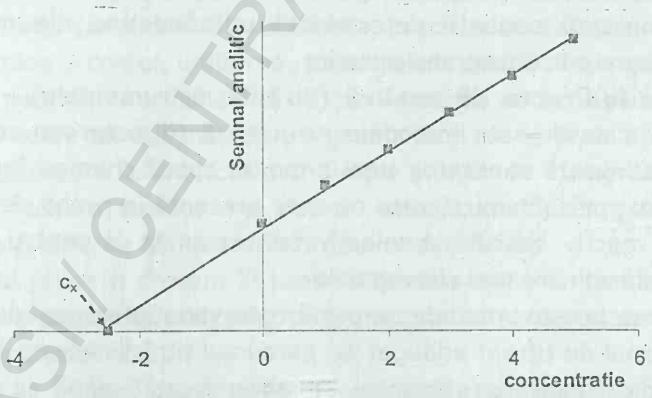


Figura I.5. Reprezentarea grafică a metodei adaosului – varianta 2.

Concentraţia analitului din proba analizată corespunde valorii c_x (estimată din interceptul cu abscisa; *figura I.5*) care se exprimă în aceleaşi unităţi de măsură ca şi concentraţiile obţinute prin adăugarea soluţiilor etalon.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.2-4. ANALIZA CANTITATIVĂ

Pentru determinarea concentraţiei anumitor speciil chimice din probele de analizat (analiza cantitativă) metodele instrumentale de analiză pot fi aplicate în două variante:

- varianta directă;
- varianta indirectă (titrarea instrumentală).

Ambele variante, deşi au la bază aceleaşi principii, se realizează prin procedee experimentale diferite.

Metodele directe de analiză (metode independente de analiză; uneori numite şi metode absolute de analiză) –includ toate metodele bazate pe funcţii analitice simple, bine cunoscute şi în a căror expresie matematică sunt cuprinşi parametri chimici sau specifici uşor de măsurat (exemple: în gravimetrie se măsoară masa unui precipitat; în titrimetrie se măsoară volumul unei soluţii titrante etc.). Dependenţa dintre semnalul analitic măsurat de aparat şi concentraţia speciei de analizat din probă este, de cele mai multe ori, una liniară, care se exprimă printr-o relaţie simplă de proporţionalitate directă:

$$Semnal\ analitic = k \cdot c \qquad (I.3)$$

în care: k – constantă de proporţionalitatea; are o valoare constantă în condiţii experimentale date; c – concentraţia speciei de analizat din probă.

Plecând de la această dependenţă, concentraţia speciei de analizat dintr-o probă necunoscută poate fi determinată utilizând una din metodele de etalonare prezentate în paragraful anterior.

Metodele indirecte de analiză (titrările instrumentale) – în această categorie sunt incluse toate metodele de analiză (directe sau comparative) prin care se estimează cantitatea unei anumite specii chimice (analitul) prin intermediul altei specii chimice, care nu este prezentă în proba de analizat, ci se adaugă ca reactiv specific şi selectiv pentru analit şi pentru care există procedee de determinare mai convenabile.

La aplicarea acestor metode se urmăreşte variaţia semnalului analitic în funcţie de volumul de titrant adăugat pe parcursul titrării. Aceste titrări au loc în absenţa indicatorilor, iar titrantul se adaugă atât până la punctul de echivalenţă, cât şi după acest punct. Din această cauză, curbele de titrare instrumentale vor fi întotdeauna alcătuite din două porţiuni, care descriu comportarea sistemului înainte şi după punctul de echivalenţă. Cu ajutorul curbelor de titrare, obţinute prin reprezentarea variaţiei semnalului analitic în

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

funcţie de volumul de titrant adăugat, se determină grafic volumul de titrant consumat până la echivalenţă, iar concentraţia speciei de analizat din probă se calculează folosind legea echivalenţilor:

$$C_x.V_{pb} = C_t.V_t^{(e)} \qquad (I.4)$$

în care: c_x – concentraţia speciei de analizat din probă; v_{pb} – volumul de probă supus analizei; c_t – concentraţia soluţiei de titrant; v_t^e – volumul de titrant consumat până la echivalenţă.

În majoritatea cazurilor titrările instrumentale sunt utilizate în analiza cantitativă atunci când varianta directă a metodei instrumentale nu poate fi aplicată pentru specia de analizat sau când sensibilitatea şi precizia metodei directe este prea mică (fie datorită caracteristicilor speciei analizate, fie datorită efectului de matrice).

I.3. Selecţia metodelor de analiză

Pentru orice specie de analizat, indiferent de natura probei din care provine, se pot găsi două sau chiar mai multe metode de analiză (chimice sau instrumentale). În aceste condiţii, problema care se pune este cum se poate alege o metodă de analiză care să conducă la rezultate adecvate.

Selecţia unei metode analitice se realizează în funcţie de o serie de condiţii (impuse în special de obiectivele analizei şi natura probei supusă analizei) şi cerinţe (analitice – exactitatea, precizia, acurateţea, sensibilitatea etc. şi economice – costul, utilitatea, potenţialele valorificări, rapiditatea etc.). Ideal ar fi ca pentru o analiză să se utilizeze metoda cu sensibilitatea, precizia şi acurateţea cele mai ridicate, cu un grad ridicat de aplicabilitate şi care să necesite echipamente ieftine, cât mai simple şi uşor de întreţinut. În practica de laborator aceste cerinţe nu pot fi satisfăcute decât parţial datorită numeroaselor probleme care apar în timpul unei analize:

- analitul poate fi prezent în proba supusă analizei în concentraţii foarte mici, ceea ce impune, fie utilizarea unor metode cu sensibilitate mai ridicată, fie concentrarea analitului;
- matricea probei poate avea o compoziţie complexă iar din această cauză este necesară, fie fracţionarea probei urmată de separarea analitului, fie aplicarea unor pretratamente pentru eliminarea interferenţelor;
- varietatea largă a probelor ce trebuie analizate, impune utilizarea de procedee de lucru şi metode care care, fie că nu sunt accesibile analistului

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

(dificultăţi în obţinerea materialelor de documentare; lipsa unor reactivi, instalaţii sau aparate etc.) , fie că acestea nu sunt bine puse la punct;

- lipsa aparaturi şi a echipamentelor de laborator adecvate;
- lipsa unor metode suficient de precise pentru determinarea directă a analitului, fapt care impune efectuarea analizei prin metode indirecte, cu manipulări suplimentare ale probei, timp de analiză şi costuri aferente mari.

Din punct de vedere analitic, pentru alegerea unei metode trebuie să se ţină cont de următorii factori:

Acurateţea metodei – evaluată cel mai adesea prin deviaţia valorii măsurate faţă de valoarea adevărată:

$$\text{deviaţia} = \left|\overline{X} - A\right| \qquad \text{(I.5)}$$

în care: $\overline{X}$ - media aritmetică a determinărilor experimentale; A - valorarea reală a mărimii determinate.

Precizia metodei – poate fi estimată cu ajutorul parametrilor redaţi în tabelul I.3.

Tabelul I.3. Parametrii utilizaţi în chimia analitică pentru evaluarea preciziei unei metode de analiză.

Parametrul	Relaţia de calcul
Deviaţia standard	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}{n-1}}$
Varianţa	$s^2 = \frac{\sum_{i-1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}{n-1}$
Deviaţia relativă standard	$RSD = \frac{s}{\overline{X}}$
Deviaţia standard a mediei	$S_m = \frac{s}{\sqrt{n}}$
Coeficientul de variaţie	$C_v = \frac{s}{\overline{X}} \cdot 100$

unde: X_i – valoarea determinării experimentale; $\overline{X}$ - media aritmetică a determinărilor experimentale; n - numărul de determinări experimentale.

Sensibilitatea metodei – caracterizează modificarea semnalului analitic produs de către un instrument de analizat faţă de variaţia

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

concentraţiei componentului de analizat, şi se calculează cel mai adesea din panta dreptei de etalonare.

$$\textbf{Sensibilitatea metodei} = \frac{\Delta S_i}{\Delta c_i} \qquad \text{(I.6)}$$

în care: S – semnalul analitic; c_i – concentraţia componentului „i" din proba de analizat.

După *Feigl (1949)*, sensibilitatea unei metode analitice se poate caracteriza prin două mărimi: *limita de detecţie* (de recunoaştere) şi *limita de diluţie* (volumul maxim de soluţie în care se poate determina cantitatea de analit corespunzătoare limitei de detecţie). Cu cât limita de detecţie este mai mică şi limita de diluţie este mai mare cu atât metoda este mai sensibilă.

Conform recomandării IUPAC, sensibilitatea metodelor analitice se exprimă prin parametru D (sau pD = -log D), definit de relaţia:

$$D = \frac{1}{V} = \frac{1}{10^6} \cdot \frac{m}{v} \qquad \text{(I.7)}$$

în care: V - limita de diluţie (mL) – reprezintă volumul maxim de soluţie ce conţine 1 g analit în care acesta mai poate fi decelat; v - volumul de soluţie utilizat la efectuarea determinărilor; m - limita de detecţie (μg).

Domeniul de liniaritate – se estimează cel mai adesea experimental şi reprezintă domeniul de concentraţie al analitului în care răspunsul analitic este dat de o funcţie liniară [*figura I.6*]. Domeniul de liniaritate arată practic între ce limite trebuie să se găsească concentraţia analitului în probă pentru ca rezultatele obţinute cu ajutorul unei metode de analiză date să fie exacte şi precise.

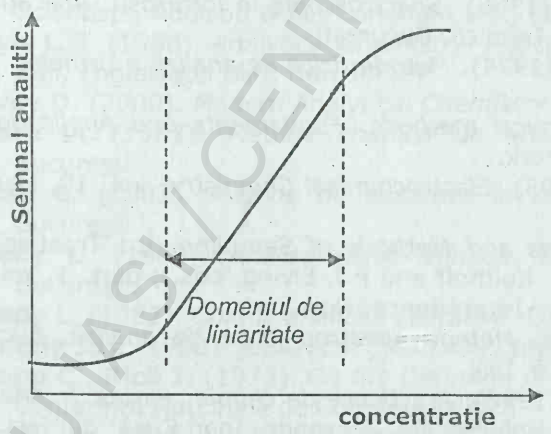


Figura I.6. Reprezentarea generală a dependenţei semnalului analitic de concentraţia speciei de analizat din probă.

De cele mai multe ori, reprezentarea grafică a semnalului analitic în funcţie de concentraţia speciei de analizat din probă duce la obţinerea unei

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dependenţe care nu este liniară pentru întreg domeniul de concentraţie al speciei de analizat [*figura I.6*].

În determinările cantitative, concentraţia speciei de analizat trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei, şi numai în acest domeniu de concentraţie pot fi aplicate metodele de etalonare prezentate anterior.

Limita de detecţie – reprezintă conţinutul minim ce poate fi decelat cu ajutorul unei metode de analiză date. Astfel, limita de detecţie este dată de valoarea concentraţiei de analit determinabil, pentru care valoarea semnalului analitic obţinut (S_{min}) satisface relaţia:

$$S_{min} \geq 3\,\sigma \qquad (I.8)$$

în care: σ – deviaţie standard a determinărilor efectuate pentru aceeaşi probă, care se poate calcula utilizând ecuaţia din *tabelul I.3*.

Astfel, prin stabilirea valorii optime a tuturor factorilor de caracterizare prezentaţi mai sus, se poate arăta dacă metoda de analiză selectată corespunde obiectivelor analizei, şi dacă performanţele acesteia permit determinarea speciei pentru care a fost aleasă, din proba supusă analizei.

Bibliografie

Ahuia S., Jespersen N. (2006). *Compresive Analytical Chemistry* (volume 47). Elsevier, Amsterdam.

Alpert N.T., Kaser W.E., Szimanski H.I. (1964). *IR Theory and Practics of Infrared Spectroscopy*. Plenum Press, New York.

Armeanu V. (1971). *Analize fizico-chimice*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Avram M., Mateescu Gh.D. (1966). *Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimica organică*. Editura Tehnică, Bucureşti.

Baiulescu G.E., Născuţiu T. (1974). *Metode fizice de analiză a urmelor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Bard A.J. (2001). *Electrochemical methods: Fundaments and Applications*. John Wiley & Sons, New York.

Bard A.J., Rubinstein I. (1995). *Electrochimical Chemistry*, vol. 19. Marcel Dekker Inc., New York.

Bicking C.A. (1960). *Principles and Methods of Sampling*. În: Treatise on Analytical Chemistry (I.M. Kolthoff and P.J. Elving, eds.), part. 1, vol. 1, chap. 6, p. 299-359. Wiley-Interscience, New York.

Bîlbă D., Bulgariu L. (2005) *Metode spectrometrice de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu D., Gavriloaiei T. (1996). *Practicum de chimie. Partea I: Analiza calitativă anorganică*. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Bulgariu D., Rusu C. (coord.) (2005). *Metode Instrumentale de analiză în geoştiinţe. Vol. I. Prelevarea probelor. Sampling*. Casa Editorială Demiurg, Iaşi.
Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.
Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.
Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.
Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.
Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.
Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
Cornelis R., Crews H., Caruso J., Heuman K. (2003). *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. John Wiley & Sons, Ltd., New York.
Crompton A.T. (1996). *Determination of Anions. A Guide for the Analytical Chemist*. Springer, Berlin.
Damian Gh. (2003). *Tehnici de analiză*. Ed. Universităţii de Nord, Baia Mare.
Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.
Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.
Ebdon L., Evans E.H., Fisher A., Hill S.J. (1998). *Analytical Atomic Spectrometry*. John Wiley & Sons, Chichester.
Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (Eds.). (1988). *Water Analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer-Verlag, Berlin.
Gill R. (1997). *Modern Analytical Geochemistry. An Introduction to Quantitative Analysis Techniques for Earth, Environmental and Material Scientists*. Addison Wsley Longman Ltd., Essex, UK.
Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.
Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Inc., Boston.
Jeffery P. (1983). *Metode chimice de analiză a rocilor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Jercan E. (1983). *Metode de separare în chimia analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Kékedy L. (1969). *Analiza fizico-chimică*. Ed. Didactică şi pedagogică, Bucureşti.
Kékedy L. (1982). *Chimie analitică calitativă*. Ed. Scrisul Românesc, Craiova.
Kennedy J.H. (1990). *Analytical Chemistry: principles*. Saunders, New York.
Liteanu C., Rîcă I. (1973). *On the Definiton of the Identication Limit*. A III-a Conferinţă Naţională de Chimie Analitică – Braşov, vol. III, p. 1-7.
Liteanu C., Rîcă I. (1979). *Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor*. Ed. „Scrisul Românesc", Craiova.

Liteanu C., Gocan S., Bold A. (1981). *Separatologie analitică*. Ed. Dacia, Cluj-Napoca.

Long G.L., Winefordner J.D. (1983). *Limit of detection. A Closer Look at the IUPAC Definition*. Anal. Chem., 55, 712A.

Luca C. (1972). *Metode electrochimice şi optice de analiză*. Univ. Bucureşti.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Lupu I., Grigorescu F., Lupu L. (1986). *Analiza instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Macarovici C.Gh. (1979). *Analiza chimică cantitativă anorganică*. Ed. Academiei RSR.

Massart D.L., Dijkstro A., Kaufmann L. (1978). *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures*. Elsevier, London.

Morait Gh., Roman L. (1983). *Chimie analitică*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Naşcu H.I., Jantschi L. (2006). *Chimie analitică şi instrumentală*. Ed. Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. ed. Tehnică, Bucureşti.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

Roman L., Bojiţă M., Săndulescu R. (1998). *Validarea metodelor de analiză instrumentală*. Ed. Medicală, Bucureşti.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Skoog D.A. (1985). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia.

Smyth M.R. (eds.) (1992). *Chemical Analysis in Complex Matrices*. Englewood Cliffs: Pretince Hall.

Ştefănescu M. (1998). *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică*. Ed. Politehnica, Timişoara.

Tofan L., Bulgariu L., Toma O. (2007). *Biochimie analitică, vol. I: Metode chimice de analiză. Metode de separare şi concentrare a biomoleculelor*. Casa Editorială Demiurg, Iaşi.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. van Nostrand comp., New York.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.
METODE ELECTROANALITICE

Metodele electroanalitice sunt o categorie importantă de metode instrumentale în care se foloseşte o proprietate de natură electrică (de exemplu: potenţialul unui electrod, intensitatea unui curent electric etc.) pentru a obţine informaţii calitative, cantitative sau structurale referitoare la proba supusă analizei.

Aplicabilitatea largă a metodele electroanalitice este datorată în principal numărului mare de avantaje pe care aceste metode le au – cele mai importante dintre acestea fiind:

- pot fi utilizate numai pentru analiza probelor în soluţie sau în topitură, în care pot exista ioni;
- pot fi utilizate pentru determinarea oricărei specii analitice care este implicată direct sau indirect într-o reacţie cu transfer de electroni;
- soluţiile utilizate pentru determinările electroanalitice sunt de cele mai multe ori apoase, dar poate fi utilizat orice mediu în care pot exista ioni, iar specia de analizat este solubilă;
- sunt metode sensibile, permit determinarea cu uşurinţă a unor specii la concentraţii de 10^{-8} mol/L;
- domeniul de concentraţie pentru care se pot face determinări este mare (de cele mai multe ori de 4 sau 5 ordine de mărime);
- pentru analiză sunt necesare volume mici de probă (de ordinul μL);
- permit efectuarea determinărilor *„in vivo"*;
- aparatura utilizată este relativ mai ieftină, în comparaţie cu alte metode instrumentale.

În sensul cel mai general, utilizarea unei metode electroanalitice presupune generarea unui semnal de excitare (semnal de intrare) care interacţionează cu proba de analizat, în urma interacţiunii semnalul ajunge la un traductor[O.II-1], care transformă parametru concentraţie într-o mărime de natură electrică, uşor de măsurat experimental, denumită semnal de ieşire (de răspuns). În acest caz, atât semnalul de intrare (de excitare), cât şi cel de ieşire (de răspuns) sunt de natură electrică. În funcţie de natura semnalului de răspuns, metodele electroanalitice pot fi clasificate în mai multe categorii [*figura II.1*].

O.II-1. Traductorii, care realizează transformarea parametrului concentraţie într-o mărime de natură electrică, se numesc **electrozi**.

O limitare a metodelor electroanalitice o reprezintă faptul că întotdeauna la efectuarea determinările experimentale trebuie utilizaţi cel puţin doi electrozi, motiv pentru care trebuie luate în considerare fenomenele care au

BUMC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

loc la ambi electrozi, chiar dacă numai fenomenele ce au loc la un electrod prezintă interes analitic. Practic, metodele electroanalitice reprezintă o aplicare a electrochimiei în chimia analitică, şi de aceea în prezentarea lor vor fi folosite o serie de noţiuni specifice electrochimiei.

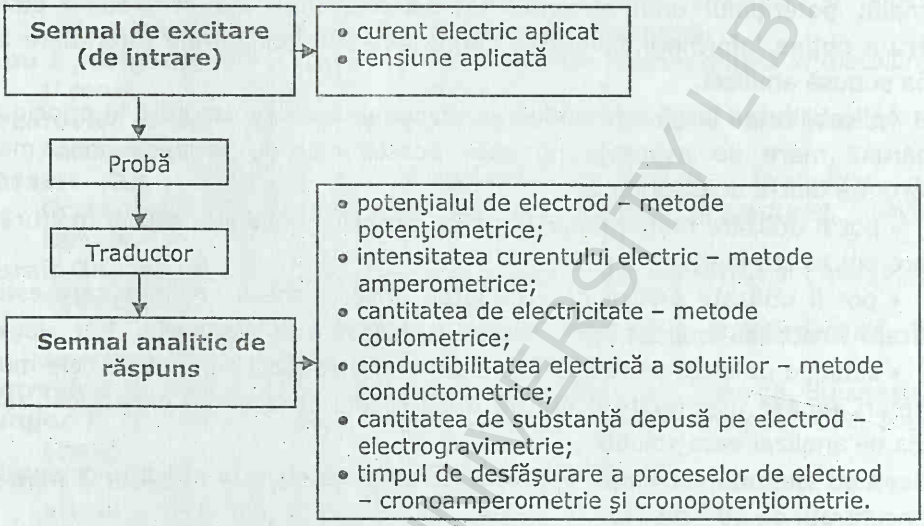


Figura II.1. Clasificarea metodelor electroanalitice[O.II-2].

O.II-2. Deşi măsurarea conductibilităţii electrice a soluţiilor nu este însoţită de o reacţie electrochimică, corelarea acestei mărimi fizice cu concentraţia speciei de analizat şi natura electrică a semnalului de răspuns permit tratarea metodelor conductometrice în cadrul metodelor electroanalitice.

II.1. Electrod. Reacţii electrochimice. Potenţial de electrod

În sensul cel mai general, un electrod este definit ca un conductor electronic în contact cu un conductor ionic. Cel mai simplu electrod este alcătuit dintr-un fir metalic în contact cu soluţia ionilor din metalul respectiv (soluţie de electrolit). Într-o formă simplificată un astfel de electrod este prezentat în *figura II.2*.

Deşi noţiunea de electrod defineşte întreg ansamblul fir metalic – soluţiei de electrolit, frecvent în literatura de specialitate, această noţiune este folosită doar pentru nominalizarea părţii solide. De aceea de cele mai multe ori, în caracterizarea electrozilor se face referire doar la partea solidă a acestora, fără a mai lua în discuţie şi soluţia de electrolit.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

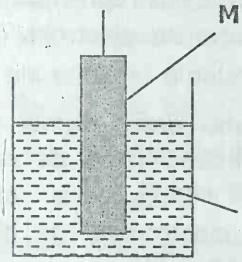


Figura II.2. Reprezentarea generală a unui electrod

Totalitatea fenomenelor care au loc la interfaţa electrod (solid) / soluţie de electrolit (lichid), se numesc procese de electrod; acestea se desfăşoară succesiv cu viteze diferite. Cele mai importante procese de electrod sunt:

- reacţii electrochimice;
- fenomene de transport a materiei în soluţie.

Reacţii electrochimice. Reacţiile electrochimice sunt reacţii cu schimb de electroni care au loc pe suprafaţa electrozilor. Spre deosebire de reacţiile de oxido-reducere (reacţiile redox) care decurg în mediu omogen, în cazul reacţiilor electrochimice transferul de electroni are loc în mediu heterogen, între electrodul solid şi o specie, oxidantă sau reducătoare, din soluţia de electrolit. Atunci când un fir din metalul „M" este imersat în soluţia ionilor săi (M^{n+}), pot apare următoarele situaţii [*figura II.3*]:

- ionii metalici din soluţie se reduc şi se depun pe firul metalic;
- metalul se dizolvă şi pune în libertate ionii M^{n+} care trec în soluţie.

Specia chimică capabilă să se oxideze sau să se reducă pe suprafaţa unui electrod se numeşte specie electroactivă; reprezintă specia responsabilă de apariţia proceselor de electrod.

Diferenţa de încărcare electrică (E) care se stabileşte la interfaţa electrod/soluţie de electrolit (stratul dublu electric) în condiţii de echilibru dinamic, se numeşte potenţial de electrod. Valoarea potenţialului de electrod depinde de natura şi activitatea speciei electroactive (specia care participă la reacţia electrochimică) şi este dat de relaţia lui Nernst[O.II-3]:

$$E = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0{,}059}{n} \lg a_{M^{n+}} \qquad \text{(II.1)}$$

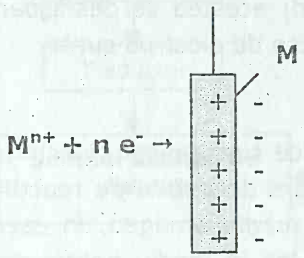
unde: R – constanta universală a gazelor ideale; T – temperatura absolută; F – numărul lui Faraday; n – numărul de electroni schimbaţi în reacţia electrochimică; $a_{M^{n+}}$ - activitatea termodinamică a ionilor M^{n+} din soluţia de electrolit.

Mărimea $E^0_{M^{n+}/M}$ se numeşte potenţial standard de electrod, are o valoare constantă şi tabelată, şi caracterizează din punct de vedere calitativ

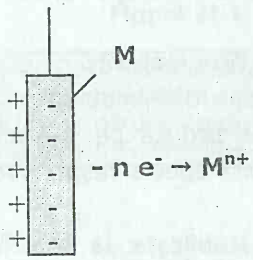
BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cuplul redox (M^{n+}/M). Potenţialul standard de electrod nu reprezintă altceva decât potenţialul unui electrod imersat într-o soluţie de electrolit, în care $a_{M^{n+}} = 1$. Valorile tabelate ale acestei mărimi sunt date numai pentru reacţiile electrochimice de reducere ($E^0_{ox/red} = -E^0_{red/ox}$) şi au fost determinate în raport cu potenţialul standard al electrodului de hidrogen (considerat prin convenţie egal cu zero ($E^0_{H^+/H} = 0{,}000$ Volţi).

O.II-3. Forma redusă a cuplului redox este metalul solid M, iar prin convenţie activitatea acesteia este egală cu unitatea ($a_M = 1$).



- electrodul cedează electroni şi se încarcă pozitiv;
- reacţia electrochimică este una de reducere:
  $M^{n+} + n\,e^- \rightarrow M$ (sau $ox + n\,e^- \rightarrow red$)
- prin definiţie, electrodul pe suprafaţa căruia are loc reacţia electrochimică de reducere se numeşte catod;
- ionii negativi din soluţie sunt atraşi pe suprafaţa electrodului, astfel încât la limita de separare electrod / soluţie se formează un strat dublu electric.



- electroni cedaţi sunt preluaţi de electrod, care se încarcă negativ;
- reacţia electrochimică este una de oxidare:
  $M - n\,e^- \rightarrow M^{n+}$ (sau $red - n\,e^- \rightarrow ox$)
- prin definiţie, electrodul pe suprafaţa căruia are loc reacţia electrochimică de reducere se numeşte anod;
- ionii pozitivi din soluţie sunt atraşi pe suprafaţa electrodului, astfel încât la limita de separare electrod / soluţie se formează un strat dublu electric.

Figura II.3. Reacţii electrochimie.

În funcţie de valoarea potenţialelor standard [*tabelul II.1*] metalele au fost aranjate în seria activităţii electrochimice [*figura II.4*], care caracterizează tendinţa acestora de a participa spontan la reacţii electrochimice de oxidare sau de reducere. Astfel, metalele situate înaintea hidrogenului în seria activităţii electrochimice, au valori negative ale potenţialului standard de reducere şi tind spontan să se oxideze, în timp ce metalele situate după hidrogen în această serie, au valori pozitive ale potenţialelor standard şi tind spontan să se reducă.

Cel de al doilea termen al relaţiei lui Nernst [*ecuaţia II.1*] caracterizează din punct de vedere cantitativ cuplul redox care participă la reacţia

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

electrochimică, şi arată dependenţa potenţialului de electrod de activitatea (concentraţia) speciei electroactive din soluţie.

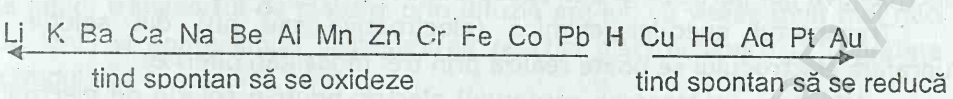


Figura II.4. Seria activităţii electrochimice.

Reacţiile electrochimice care au loc la suprafaţa electrodului pot decurge rapid sau lent, în funcţie de natura speciei electroactive. De asemenea, este posibil ca în sistemul studiat, specia electroactivă să fie angajată simultan şi într-o altă reacţie chimică. Atât viteza reacţiei electrochimice, cât şi prezenţa reacţiilor competitive care afectează direct concentraţia speciei electroactive în soluţie, modifică semnificativ semnalul analitic obţinut.

Tabelul II.1. Scara relativă a oxidanţilor şi reducătorilor [*L. Kékedy, 1982*].

Sistemul redox	E^o; volţi	Observaţii
$Cs^+ + 1e^- \leftrightarrow Cs^o$	-2,920	Cel mai puternic reducător
$Na^+ + 1e^- \leftrightarrow Na^o$	-2,714	Reducători puternici
$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mg^o$	-2,370	
$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al^o$	-1,660	
$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn^o$	-0,763	
$Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^o$	-0,136	-
$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb^o$	-0,126	-
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2^o$	0,000	Referinţă arbitrară
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^o$	+0,337	-
$Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,771	-
$O_2^o + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	+1,229	Oxidanţi puternici
$Cl_2^o + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	+1,360	
$Cs^{4+} + 1e^- \leftrightarrow Cs^{3+}$	+1,700	
$F_2^o + 2e^- \leftrightarrow 2F^-$	+2,870	Cel mai puternic oxidant

Convenţie de semn: semnul potenţialelor redox standard din tabele este dat considerând semireacţia respectivă ca o reacţie de reducere. Reacţia inversă corespunzătoare (de oxidare) va avea acelaşi potenţial redox dar cu semn schimbat.

Fenomene de transport a materiei în soluţie. Deoarece desfăşurarea reacţiilor electrochimice determină o variaţie a activităţii (concentraţiei) speciilor oxidante sau reducătoare la suprafaţa electrodului, în procesele de electrod trebuie luate în considerarea şi fenomenele de transport

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a materiei între suprafaţa electrodului şi interiorul soluţiei de electrolit. Trebuie însă precizat că la aceste fenomene de transport, pe lângă specia electroactivă pot participa şi alte specii chimice prezente în sistem.

Transportul speciilor chimice (electroative sau nu) din soluţie la suprafaţa electrodului se poate realiza prin trei modalităţi diferite:

• **Migrare.** La trecerea curentului electric printr-o soluţie de electrolit, ionii pozitivi se vor deplasa spre electrodul negativ, iar ionii negativi spre electrodul pozitiv. Această deplasare ordonată a ionilor sub acţiunea câmpului electric se numeşte migrare.

• **Difuzie.** Datorită faptului că specia electroactivă participă la reacţii electrochimice pe suprafaţa electrodului, în imediata vecinătate a acestuia concentraţia speciei electroactive poate fi mai mare (dacă reacţia electrochimică este una de oxidare) sau mai mică (dacă reacţia electrochimică este una de reducere) decât concentraţia din interiorul soluţiei [*figura II.5*]. Se creează astfel un gradient de concentraţie. În aceste condiţii, specia electroactivă tinde să se deplaseze din zonele mai concentrate, în cele mai diluate. Deplasarea speciei electroactive sub acţiunea gradientului de concentraţie se numeşte difuzie.

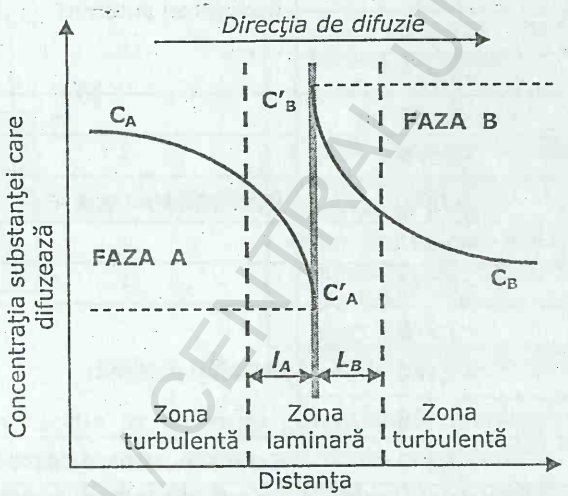


Figura II.5. Profilul concentraţiei la interfaţă [*C. Liteanu et al., 1981* – cu modificări].

• **Convecţia** – apare în soluţii agitate mai ales mecanic, dar poate fi datorată şi unui gradient de temperatură, de densitate, etc., şi reprezintă deplasarea speciilor chimice sub acţiunea forţelor mecanice.

Deplasarea speciilor chimice prin migrare şi convecţie se desfăşoară pe porţiuni mari ale volumului de soluţie sau chiar în întreaga masa a acesteia. Spre deosebire de migrare şi convecţie, difuzia are loc numai în imediata

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

vecinătate a suprafeţei electrodului. De asemenea, se poate spune că în timp ce transportul materiei în masa de soluţie realizat prin migrare sau convecţie este rapid, transportul de materie prin difuzie are loc cu viteze mult mai mici (este lent) şi poate limita desfăşurarea reacţiei electrochimice la suprafaţa electrodului.

II.2.
CELULE ELECTROCHIMICE

Potenţialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoarea absolută, experimental se măsoară întotdeauna diferenţa de potenţial dintre doi sau mai mulţi electrozi ai unei celule electrochimice. În cazul cel mai simplu, o celulă electrochimică constă din doi electrozi imersaţi în soluţia unui electrolit.

În funcţie de construcţia lor, celulele electrochimice pot fi:

- **Celule electrochimice fără joncţiune** – când cei doi electrozi sunt imersaţi în aceiaşi soluţie de electrolit, neexistând nici un obstacol în deplasarea ionilor şi a soluţiei între cei doi electrozi [*figura II.6-a*].
- **Celule electrochimice cu joncţiune** – când electrozi sunt introduşi în două compartimente ale celulei care conţin soluţii de compoziţie diferită şi care sunt separate de o joncţiune constituită dintr-o masă poroasă [*figura II.6-b*].

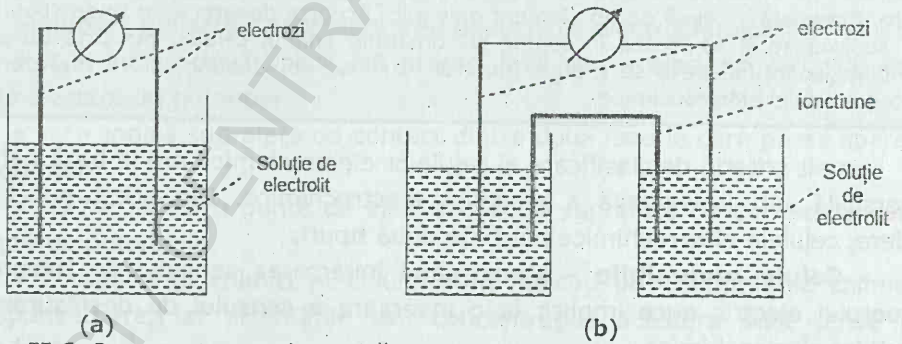


Figura II.6. Reprezentarea schematică a celulelor electrochimice fără joncţiune (**a**) şi cu joncţiune (**b**).

Joncţiunea are rolul de a împiedica amestecarea soluţiilor din cele două compartimente, dar totodată de a permite deplasarea ionilor asigurând astfel contactul electric dintre acestea. Cel mai adesea contactul dintre cele două compartimente se poate face prin intermediul unei punţi de sare, caz în care este vorba de două joncţiuni, la cele două capete ale punţii de sare.

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Măsurătorile efectuate utilizând celule fără joncţiune sunt de cele mai multe ori mai precise decât cele obţinute utilizând celule cu joncţiune. Acest lucru este determinat de faptul că în cazul unei joncţiuni apar „potenţiale de joncţiune", care pot avea valori destul de mari, şi care se însumează cu potenţialele de electrod, micşorând exactitatea valorile măsurate. Potenţialele de joncţiune apar ca urmare a mobilităţii diferite a ionilor din cele două soluţii separate de joncţiune.

Din punct de vedere al naturii proceselor electrochimice care au loc la suprafaţa electrozilor, celulele electrochimice[O.II-4] pot fi:

• **Celule de tip element galvanic** – constă din doi electrozi şi una sau mai multe soluţii de electrolit (ce corespund celor două semicelule) şi poate converti spontan energia chimică în energie electrică pe care o poate furniza în exterior. În acest caz reacţiile electrochimice decurg spontan, în absenţa curentului electric [*figura II.7-a*].

• **Celule de tip electroliză** – în acest caz, reacţiile electrochimice se desfăşoară sub acţiunea unui curent electric exterior. În urma trecerii curentului electric au loc reacţiile electrochimice la interfaţa electrod / soluţie, şi determină modificarea concentraţiei componenţilor din masa de soluţie [*figura II.7-b*]. În acest caz, se consumă energie electrică pentru a se realiza reacţiile electrochimice la electrozi[E.II-1].

O.II-4. O celulă electrochimică formată din două semicelule: una ce conţine un electrod de zinc imersat într-o soluţiei a ionilor săi şi cealaltă un electrod de cupru imersat într-o soluţie ce conţine ioni de Cu^{2+}, unite prin intermediul unei punţi de sare, formează o celulă de tip element galvanic. Aceasta deoarece Zn tinde spontan să se oxideze şi să treacă în soluţie şi constituie anodul celulei, pe când Cu are tendinţa spontană de a se reduce (ionii de Cu^{2+} se vor depune) şi va reprezenta catodul celulei electrochimice.

Un alt criteriu de clasificare al celulelor electrochimice are la bază natura reversibilă sau ireversibilă a reacţiilor electrochimice. Din acest punct de vedere, celulele electrochimice pot fi de două tipuri:

• **Celule reversibile** – atunci când inversarea sensului de trecere a curentului electric duce implicit la o inversare a sensului de desfăşurare a reacţiilor electrochimice.

• **Celule ireversibile** – atunci când inversarea sensului de trecere a curentului electric prin celulă determină apariţia unor reacţii diferite la unul sau la ambii electrozi.

Indiferent de natura celulei electrochimice, transportul curentului electric prin celulă se realizează prin trei procese distincte (care au la interfaţa electrod / soluţie – prin intermediul reacţiilor electrochimice):

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

- prin intermediul electronilor – în electrozi şi în conductorii exteriori;
- în soluţie – prin migrarea ionilor pozitivi şi negativi;

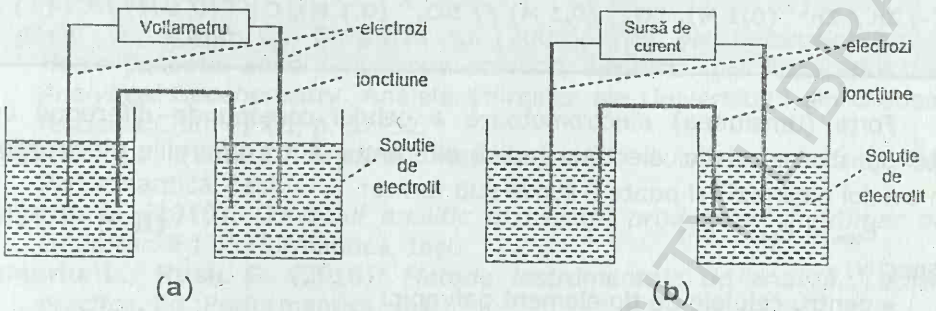


Figura II.7. Reprezentarea schematică a celulelor electrochimice de tip element galvanic (**a**) şi de tip electroliză (**b**).

E.II-1. Dacă în cazul celulei electrochimice prezentate mai sus [*figura II.7*] se aplică electrozilor o diferenţă de potenţial adecvată de la o sursă externă, atunci sensul reacţiilor electrochimice poate fi schimbat. În aceste condiţii, ionii de Zn^{2+} se vor reduce (electrodul de zinc devine catodul celulei), pe când cupru metalic se va oxida (electrodul de cupru devine anodul), iar celula electrochimică devine una de tip electroliză.

Prin definiţie, în cazul unei celulelor electrochimice (de tip element galvanic sau de electroliză), electrodul la care are loc reacţia electrochimică de oxidare se numeşte „anod", iar electrodul la care are loc reacţia electrochimică de reducere se numeşte „catod".

Simboluri utilizate a reprezentarea unei celule electrochimice[E.II-2]:

- <,> indică două specii din aceiaşi fază sau acelaşi tip de fază, dar unde nu apare un potenţial;
- </> indică suprafaţa de contact dintre două faze la care poate apărea un potenţial;
- <//> indică o punte de sare sau două suprafeţe de contact la care pot apărea potenţiale;
- componenţii chimici ai celulei sunt indicaţi prin simbolurile chimice corespunzătoare, iar activităţile sau concentraţiile acestora sunt scrise în paranteză;
- prin convenţie, în stânga se notează electrodul (semicelula) la care are loc procesul de oxidare electrochimic (anodul), iar în dreapta electrodul (semicelula) la care are loc procesul electrochimic de reducere (catodul);
- prin convenţie s-a stabilit că în cazul celulelor de tip element galvanic: anodul are semnul negativ, iar catodul este pozitiv, pe când în cazul celulelor de tip electroliză: anodul este pozitiv, iar catodul are semnul negativ.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

E.II-2. Celula electrochimică cu joncţiune de tip element galvanic, obţinută prin imersarea unui electrod de zinc într-o soluţie de sulfat de zinc 0,1 M şi un electrod de cupru imersat într-o soluţie de sulfat de cupru 0,1 M, poate fi reprezentată astfel:

(-) Zn / Zn^{2+} (0,1 M), SO_4^{2-} (0,1 M) // SO_4^{2-} (0,1 M), Cu^{2+} (0,1 M) / Cu (+)

Anod Catod

Forţa (tensiunea) electromotoare a celulei corespunde diferenţei de potenţial dintre cei doi electrozi (adică diferenţei dintre energiile electronilor din cei doi electrozi) şi poate fi scrisă sub forma:

$$E_{tem} = E_{(+)} - E_{(-)} \qquad (II.2)$$

respectiv:

- pentru celulele de tip element galvanic:

$$E_{tem} = E_c - E_a + E_j \qquad (II.3)$$

- pentru celulele de tip electroliză:

$$E_{tem} = E_a - E_c + iR \qquad (II.4$$

în care: E_c – potenţialul de electrod al catodului; E_a – potenţialul de electrod al anodului; E_j – potenţialul de joncţiune; iR – căderea ohmică de potenţial.

Tensiunea electromotoare se determină experimental cu ajutorul unui voltmetru electronic legat la cei doi electrozi prin intermediul unor conductori metalici. Voltmentru electronic măsoară tocmai diferenţa dintre energiile electronilor celor doi electrozi, exprimată prin potenţialul de electrod, şi care reprezintă practic forţa (tensiunea) electromotoare a celulei. Forţa (tensiunea) electromotoare a unei celule electrochimice se exprimă în volţi (V), şi poate avea valori cuprinse între zeci de mV şi câţiva volţi.

Bibliografie

Anderson D.E., Graf D.L. (1976). *Multicomponent electrolyte diffusion*. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 4, 95-121.

Anderson D.E. (1981). *Diffusion in electrolyte mixtures*. Rev. Mineral., 8, 211-260.

Anderson J.L., Coury Jr. L.A., Leddy J. (2000). *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. Anal. Chem., 72, 4497-4520.

Antropov L. (1977). *Theoretical Electrochemistry*. Mir Publishers, Moscow.

Atkins P.W. (1996). *Tratat de chimie fizică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Bard A.J., Faulkner L.R. (1985). *Electrochemical methods*. Wiley, New York.

Bard A.J., Rubinstein I. (1995). *Electrochimical Chemistry*, vol. 19. Marcel Dekker Inc., New York.

Bard A.J. (2001). *Electrochemical methods: Fundaments and applications*. John Wiley & Sons, New York.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. (2007). *Transport Phenomena* (2nd edition). Wiley, New York.

Bockris J.O'.M., Reddy A.K.N. (1970). *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York.

Bulgariu D., Rusu C., Bulgariu L. (2005). *The pH Determination in Heterogeneous solid / aqueous solution Systems. (I) Applications in Analytical Geochemistry*. Analele Ştiinţifice ale Universităţii din Oradea, fascicula Chimie, XII, p. 37-52.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Cammann K. (1977). *Working with Ion-Selective Electrodes*. Springer-Verlag, Berlin.

Charlot G. (1974). *Chimie Analytique Quantitative. I: Méthodes Chimiques et Physico-chimique*. Masson et C^le^, Paris.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Conway B.E. (1965). *Theory and Principles of Electrode Processes*. Ronald Press, New York.

Dăneţ A.F. (1996). *Metode electrochimice de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Delahay P. (1952). *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. Wiley-Interscience, New York.

Doniga E. (2005). *Tehnici electroanalitice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Fishtik I. (2006). *Thermodynamic stability relations in redox systems*. Environ. Sci Technol, 40, p. 1902–1910.

Fougerousse A. (1996). *Le potentiel redox E et le rH_2: deux approches de l'évaluation de la force des oxydants et des réducteurs*. B Union Phys., 90, p. 319–331.

Greet R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., Robinson J. (1985). *Instrumental Techniques in Electrochemistry*. Ellis Harwood, Chichester.

Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Inc., Boston.

Isac V., Onu A., Tudoreanu C., Nemţoi Gh. (1995). *Chimie fizică. Lucrări practice*. Ed. Ştiinţa, Chişinău.

Kalvoda R. (eds.) (1987). *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. Plenum Press, New York.

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Kékedy L. (1969). *Analiza fizico-chimică*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Kennedy J.H. (1990). *Analytical Chemistry: principles.* Saunders, New York.

Kissinger P.T., Heineman W.R. (Eds.) (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). Marcel Dekker, New York.

Lingane J.J. (1958). *Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). Interscience, New York.

Luca C. (1972). *Metode electrochimice şi optice de analiză*. Univ. Bucureşti.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Morait Gh., Roman L. (1983). *Chimie analitică*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Naşcu H.I., Jantschi L. (2006). *Chimie analitică şi instrumentală*. Ed. Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca.

Newman J.S. (1991). *Electrochemical Systems* (2nd ed.). Prentice-Hall, Englewood Cliffs.

Oniciu L. (1977). *Chimie Fizică. Electrochimie*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Oniciu L., Constantinescu E. (1982). *Electrochimie şi coroziune*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Plambeck J.A. (1982). *Electroanalytical Chemistry*. Willey, New York.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

Sawyer D.T., Sobkowiak A., Roberts Jr. J.L. (1995). *Electrochemistry for Chemists* (2nd ed.). Wiley, New York.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Serjent E.P. (1984). *Potentiometry and Potentiometric Titrations*. John Wiley & Sons, New York.

Skoog D.A. (1985). *Principles of Instrumental Analysis* (3rd Ed.). Saunders College Publishing, Philadelphia.

Yeager E., Salkind J. (eds.) (1978). *Techniques of Electrochemistry*, vol. 1-3. Wiley – Interscience, New York.

Vanýsek P. (Ed.) (1996). *Modern Techniques in Electroanalysis*. Wiley, New York.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis* (5th Ed.). van Nostrand comp., New York.

Wilson C.L., Wilson D.W. (1962). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, Amsterdam.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.
METODE POTENŢIOMETRICE

Metodele potenţiometrice de analiză sunt metode electroanalitice, care se bazează pe măsurarea potenţialului unui electrod introdus în soluţia unui electrolit ce conţine specia de analizat. Deoarece potenţialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoare absolută, experimental se măsoară tensiunea electromotoare a unei celule de tip element galvanic, formată prin asocierea a doi electrozi. O astfel de celulă se numeşte celula potenţiometrică, şi este alcătuită din:

- **un electrod indicator** – este electrodul pe suprafaţa căruia au loc reacţii electrochimice reversibile, şi a cărui potenţial depinde de activitatea speciei electroactive din soluţia de analizat (soluţie de electrolit);
- **un electrod de referinţă** – este un electrod indiferent la procesele care au loc în soluţia de electrolit şi care are un potenţial constant şi cunoscut.

Celula potenţiometrică formată prin imersarea celor doi electrozi în soluţia de electrolit ce conţine specia electroactivă (soluţia de analizat) poate fi reprezentată prin lanţul electrochimic[O.III-1]:

electrod de referinţă / soluţia de analizat / electrod indicator

Pentru a putea utiliza o metodă potenţiometrică în determinarea cantitativă a activităţii (concentraţiei) speciei electroactive din soluţia de analizat este necesar să vedem care sunt tipurile de electrozi ce pot fi utilizaţi la construcţia unei celule potenţiometrice, în ce condiţii experimentale se poate măsura tensiunea electromotoare a celulei obţinute şi care sunt variantele (metodele) analitice ce pot fi utilizate.

O.III-1. Prin convenţie, în celula potenţiometrică electrodul indicator este catodul (electrodul din dreaptă), iar electrodul de referinţă este anodul (electrodul din stânga).

Importanţa metodelor potenţiometrice de analiză este determinată de sensibilitatea şi selectivitatea acestora, precum şi de simplitatea aparaturii necesare pentru efectuarea determinărilor.

III.1.
ELECTROZI UTILIZAŢI ÎN POTENŢIOMETRIE

Pentru a obţine o celulă potenţiometrică este necesară asocierea a doi electrozi: un electrod indicator şi un electrod de referinţă, care să fie introduşi în soluţia de analizat. Între cei doi electrozi apare o diferenţă de potenţial (ca urmare a desfăşurării reacţiei electrochimice) care poate fi măsurată

BUNASI / CENTRE - UNIVERSITY LIBRARY

experimental şi care depinde de activitatea (concentraţia) speciei de analizat din probă. Plecând de la aceste considerente, trecerea în revistă a principalelor tipurilor de electrozi utilizaţi în potenţiometrie are o importanţă deosebită şi permite alegerea electrozilor celor mai adecvaţi, pentru determinarea unei specii chimice date din proba supusă analizei.

III.1-1. ELECTROZI INDICATORI

Electrozii indicatori sunt electrozii a căror potenţial depinde de activitatea speciei electroactive din soluţia supusă analizei, iar pentru a putea fi utilizaţi în determinările potenţiometrice, trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- electrodul să fie specific sau selectiv pentru specia de analizat (să fie reversibil în raport cu aceasta);
- potenţialul electrodului să depindă de activitatea (concentraţia) speciei de analizat după o relaţie de tip Nernst (răspunsul electrodului să fie nernstian);
- potenţialul electrodului să reproductibil şi să se stabilească rapid;
- electrodul să fie stabil în timp şi să aibă o anumită stabilitate chimică (să nu reacţioneze cu alţi componenţi ai soluţiei).

În funcţie de construcţia lor, de mecanismul care determină apariţia potenţialului de electrod şi de specia chimică în raport cu care sunt reversibili, există mai multe categorii de electrozi indicatori. O clasificare schematică a acestora este prezentată în **figura III.1.**

Electrozi de speţa I. Sunt alcătuiţi dintr-un fir de metal în contact cu soluţia ionilor săi şi pot fi reprezentaţi prin lanţul electrochimic:

$$M \,/\, M^{n+} \,//$$

Reacţia electrochimică sau procesul generator de potenţial în acest caz este:

$$M^{n+} + n.e^- \rightarrow M \qquad \text{(III.1)}$$

Conform legii lui Nernst, potenţialul de electrod în acest caz este dat de următoarea relaţie:

$$E = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg a_{M^{n+}} \qquad \text{(III.2)}$$

Pentru ca legea lui Nernst să fie respectată trebuie ca:

- reacţiei de electrod să nu i se suprapună alte reacţii chimice secundare;

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• metalul din care este confecţionat electrodul să nu reacţioneze cu alte specii chimice din sistem (solvent, alţi ioni, etc.);

• ionii metalului (M^{n+}) să fie într-o singură stare de oxidare, şi să nu participe la alte echilibre chimice (de hidroliză, de complexare, etc.).

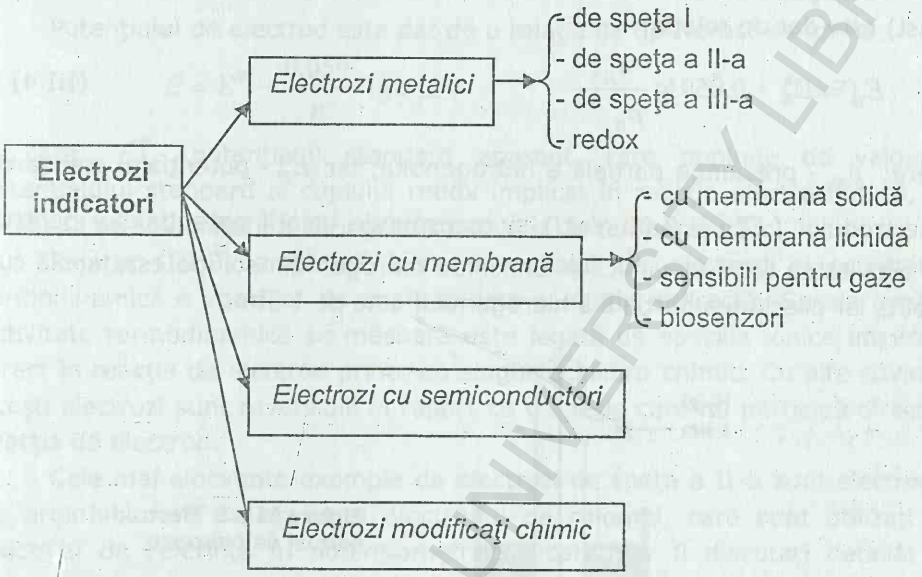


Figura III.1. Clasificarea electrozilor indicatori utilizaţi în potenţiometrie.

Electrozii de speţa I sunt reversibili în raport cu specia chimică implicată direct în reacţia de electrod. Cele mai reprezentative exemple de electrozi din această categorie sunt electrozii de cupru, de argint, de aur etc., utilizaţi pentru determinarea ionilor metalelor respective din soluţii apoase.

Electrozii de gaze pot fi incluşi, în principiu, în categoria electrozilor de speţa I, deoarece şi potenţialul lor de electrod depinde de variaţia activităţii speciei implicate în reacţia de electrod. Cel mai reprezentativ exemplu îl reprezintă *electrodul normal de hidrogen*, care constă dintr-o plăcuţă de platină platinată (platină pe care s-a depus electrolitic negru de platină)[O.III-2] legată printr-un fir de platină, fixat într-un tub de sticlă. Plăcuţa de platină se introduce într-o soluţie care conţine ioni de H^+ şi pe suprafaţa ei se barbotează H_2 pur [*figura III. 2*]. Reprezentarea electrochimică a electrodului de normal hidrogen este următoarea:

O.III-2. Stratul de platină platinată are rolul de a mări viteza de stabilire a echilibrului redox pe suprafaţa electrodului, datorită suprafeţei de contact mai mari şi a activităţii catalitice a platinei.

$$\mathbf{(Pt), H_{2(g)}\ (1\ atm)\ /\ H^+\ //,}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reacţia redox reversibilă care are loc la suprafaţa electrodului normal de hidrogen este:

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \ (1\ atm.) \qquad \text{(III.3)}$$

Potenţialul redox a electrodului normal de hidrogen, conform legii lui Nernst) este dat de relaţia:

$$E_H = E_H^0 + 0{,}059 \lg \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \qquad \text{(III.4)}$$

în care: p_{H_2} - presiunea parţială a hidrogenului; iar E_H^o - potenţialul standard al electrodului (E_H^o = 0,00 Volţi) şi corespunde valorii potenţialului pentru care activitatea termodinamică a ionilor de hidrogen din soluţie este egală cu 1 mol/L, iar presiunea parţială a hidrogenului este de 1 atm.

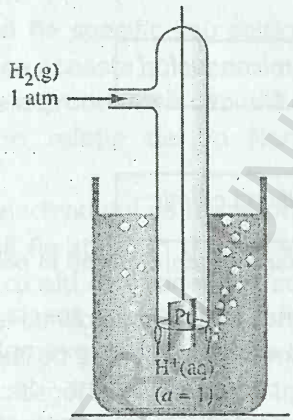


Figura III.2. Electrodul normal de hidrogen

În condiţii standard: p_{H_2} = 1 atm şi a_{H^+} = 1 mol/L $\Rightarrow E_H = E_H^o$ = 0,00 Volţi, iar măsurătorile faţă de acest electrod permit determinarea directă a potenţialului standard de electrod (E^0) pentru majoritatea cuplurilor redox. Dacă p_{H_2} = 1 atm, relaţia III.4 devine:

$$E_H = E_H^0 + 0{,}059 \lg a_{H^+} = -0{,}059\, pH \qquad \text{(III.5)}$$

În aceste condiţii electrodul normal de hidrogen poate fi utilizat pentru determinarea valorilor de pH pe întreg domeniu (1 – 14).

Similar funcţionează şi electrodul pentru oxigen sau clor, care se obţin prin barbotarea gazului respectiv pe o plăcuţă de platină platinată.

Electrozi de speţa a II-a – sunt alcătuiţi dintr-un metal în contact cu o sare greu solubilă şi o soluţie a unei sări uşor solubile cu anion comun. Aceşti electrozi sunt reprezentaţi electrochimic sub forma:

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

M^{n+} / $MA_{(s)}$, $M'A_{(sol)}$ //

Reacţia electrochimică care are loc (procesul generator de potenţial) poate fi scrisă:

$$MA + n.e^- \rightarrow M_{(s)} + A^{n-} \qquad \text{(III. 6)}$$

Potenţialul de electrod este dat de o relaţie de tip Nernst de forma:

$$E = E^{0'} - \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg a_{A^{n-}} \qquad \text{(III.7)}$$

în care: $E^{0'}$- potenţialul standard aparent, care depinde de valoarea potenţialului standard al cuplului redox implicat în reacţia electrochimică, de produsul de solubilitate a sării greu solubile şi de temperatură.

Relaţia (III.7) arată că între potenţialul de electrod şi activitatea termodinamică a speciilor de analizat este o relaţie indirectă. Specia a cărei activitate termodinamică se măsoară este legată de speciile ionice implicate direct în reacţia de electrod printr-un singur echilibru chimic. Cu alte cuvinte, aceşti electrozi sunt reversibili în raport cu o specie care nu participă direct la reacţia de electrod.

Cele mai elocvente exemple de electrozi de speţa a II-a sunt electrodul de argint–clorură de argint şi electrodul de calomel, care sunt utilizaţi ca electrozi de referinţă în potenţiometrie şi care vor fi discutaţi detaliat în paragraful următor.

Electrozi de speţa a III-a – sunt formaţi dintr-un metal (M_1) pe care sunt depuse succesiv două combinaţii greu solubile, una a metalului respectiv şi cealaltă a unui alt metal (M_2), cu anion comun. Reprezentarea electrochimică a acestor electrozi poate fi scrisă sub forma:

M_1 / $M_1X_{(s)}$, $M_2X_{(s)}$, $M_{2(sol)}$ //

Reacţia electrochimică care determină apariţia potenţialul de electrod este următoarea:

$$M_1 + M_2X \rightarrow M_1X_{(s)} + M^{n+}_{2(sol)} + ne^- \qquad \text{(III.8)}$$

În consecinţă, potenţialul de electrod va depinde de activitatea termodinamică a lui M_1 din soluţie, conform relaţiei:

$$E = E^0_{M_1^{n+}/M_1} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{M_1^{n+}} \qquad \text{(III.9)}$$

Ţinând cont că:

$$M_1X \leftrightarrow M_1^{n+} + X^{n+} \quad \text{(III.10)}; \qquad P_{s.1} = a_{M_1^{n+}} . a_{X^{n-}} \qquad \text{(III.11)}$$

iar $a_{X^{n-}}$ provine din disocierea compusului greu solubil M_2X:

$$M_2X \leftrightarrow M_2^{n+} + X^{n-} \quad \text{(III.12)}; \qquad P = a_{M_2^{n+}} . a_{X^{n-}} \qquad \text{(III.13)}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

potenţialul de electrod (relaţia III.9) se poate reformula sub următoarea formă:

$$E = E^0_{M_1^{n+}/M_1} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P_{s1}}{a_{X^{n-}}} = E^0_{M_1^{n+}/M_1} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P_{s1}}{P_{s2}} \cdot a_{M_2^{n+}} \qquad \text{(III.14-a)}$$

$$E = E^{0'} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M_2^{n+}} \qquad \text{(III.14-b)}$$

în care: P_{s1}, P_{s2} - produsele de solubilitate ale sărurilor greu solubile M_1X şi respectiv M_2X; $E^{0'}$ - potenţial standard aparent; depinde de valorile produselor de solubilitate ale celor doi compuşi greu solubili (M_1X şi M_2X).

Electrozii de speţa a III-a sunt electrozi pentru care relaţia dintre potenţialul de electrod şi activitatea speciilor de analizat este una indirectă. În acest caz, activitatea speciei de analizat este corelată cu activitatea speciilor implicate direct în reacţia de electrod prin intermediul a două sau mai multe echilibre chimice. Astfel de electrozi sunt utilizaţi cu succes în titrările complexonometrice. Un exemplu de astfel de electrozi este electrodul: $Pb, PbC_2O_{4(s)}, CaC_2O_{4(s)}$ /Ca^{2+} care este reversibil faţă de ionii de calciu din soluţie.

Electrozi redox – sunt alcătuiţi dintr-un fir al unui metal nobil (Pt, Ir, Au) imersat în soluţia de analizat care conţine un cuplu redox (două specii chimice: una – forma oxidantă şi cealaltă – forma reducătoare) al aceluiaşi element sau a unor elemente diferite. Un astfel de electrod:

- poate fi reprezentat electrochimic sub forma:

Pt / ox, red //;

- reacţia electrochimică este:

$$Ox + ne^- \leftrightarrow \mathrm{Re}d \qquad \text{(III.15)}$$

- potenţialul de electrod este dat de relaţia:

$$E = E^0_{ox/red} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad \text{(III.16)}$$

Pentru ca electrodul să aibă un potenţial care să depindă de concentraţiile de echilibru a celor două specii este necesar ca schimbul de electroni de la suprafaţa electrodului să decurgă cu viteză mare. Dacă viteza reacţiei de schimb de electroni este mică, atunci stabilirea echilibrului se va realiza lent şi în consecinţă potenţialul electrodului se modifică continuu în timp. Un astfel de electrod redox este, de exemplu, un fir de platină introdus într-o soluţie care conţine ioni de Fe^{2+} şi Fe^{3+}. Potenţialul acestui electrod va depinde de potenţialul standard al cuplului redox Fe^{2+} / Fe^{3+} şi de activităţile celor două specii din soluţie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Electrozi oxizi metalici – sunt formaţi dintr-o bară metalică acoperită la suprafaţă cu o peliculă de oxid al metalului respectiv, în contact cu o soluţie ce conţine ionii H^+. Cel mai reprezentativ exemplu de electrod oxid metalic este *electrodul de oxid de stibiu* care poate fi reprezentat electrochimic sub forma:

$$Sb \,/\, Sb_2O_3,\ H^+ \,//$$

Reacţia electrochimică care duce la apariţia potenţialului de electrod şi expresia potenţialului de electrod, conform legii lui Nernst, sunt următoarele:

$$Sb_2O_3 + 6.e^- + 6.H^+ \leftrightarrow 2Sb + 3H_2O \qquad \text{(III.17)}$$

$$E = E^0_{Sb_2O_3/2Sb} + \frac{0{,}059}{6}\lg\frac{a_{Sb_2O_3}\cdot a^6_{H^+}}{a^2_{Sb}} = E^{0'} - 0{,}059\,pH \qquad \text{(III.18)}$$

în care: $E^{0'}$ – potenţialul standard aparent.

Electrodul de oxid de stibiu este un electrod reversibil în raport cu ionii de H^+ şi poate fi utilizat la determinarea pH-ului.

Electrozi cu membrană. Din punct de vedere al utilizării lor în determinările analitice, electrozii cu membrană se împart în două categorii:

(i) Electrozi cu membrană a căror potenţial depinde de activitatea unor specii ionice din soluţia de analizat (se mai numesc şi electrozi ion-selectivi; sau electrozi pX). Aceştia pot fi:

- Electrozi cu membrană solidă cristalină: (a) monocristalină – pot fi cu membrană omogenă (obţinută prin prelucrarea unui monocristal) sau cu membrană heterogenă (atunci când se realizează dispersia cristalelor fin măcinate într-o matrice inertă (de exemplu: cauciuc siliconic, policlorură de vinil etc.); (b) policristalină – membranele sunt obţinute prin presarea unui amestec de cristale de dimensiuni mici sau dispersia amestecului de cristale într-o matrice inertă (de exemplu: cauciuc siliconic, policlorură de vinil etc.).
- Electrozi cu membrană necristalină: (a) de sticlă – utilizaţi pentru determinarea pH-ului şi a ionilor metalelor alcaline; membrana acestor electrozi este confecţionată dintr-o sticlă de o compoziţie specială; (b) lichidă – membrana lichidă constă dintr-un solvent în care este dizolvat un schimbător de ioni organic cu caracter hidrofob sau un ionofor cu caracter neutru, care reacţionează selectiv cu ionul de analizat. În *tabelul III.1* sunt prezentate câteva exemple de astfel de electrozi şi aplicaţiile lor analitice.

(ii) Electrozi cu membrană folosiţi pentru determinarea unor specii moleculare. Aceştia pot fi:

- Electrozi sensibili pentru gaze – în acest caz membranele sunt hidrofobe şi pot fi utilizaţi pentru determinarea CO_2, NH_3, HCN etc.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• Biosenzori, sensori enzimatici sau bacterieni – în acest caz, în membrane sunt incorporate enzime sau bacterii. Astfel de senzori pot fi utilizaţi la determinarea unor macromolecule cu activitate biologică. Câteva exemple de astfel de electrozi şi aplicaţiile lor analitice sunt prezentate în *tabelul III.2*.

Tabelul III.1. Electrozi cu membrană folosiţi pentru determinarea unor specii ionice.

Materialul de membrană	Componenta activă	Ionul determinat
Monocristale	LaF_3 Ag_2S AgX	La^{3+}, F^- Ag^+, S^{2-} Ag^+, X^-= Cl^-, Br^-, CN^-
Policristale	AgS_2 + AgX	Ag^+, X^-= Cl^-, Br^-, CN^-
Sticlă	Sticle speciale	H^+, Na^+, Li^+, K^+, NH_4^+
Polimer inert	Săruri anorganice, schimbători de ioni solizi	diferiţi ioni anorganici (Ba^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, etc.)
Polimer inert	Schimbători de ioni lichizi: tetrafenilborat de sodiu; valiomicină ; clorură de tri-n-octilpropilamoniu decanol;	Na^+ K^+ Cl^-

Indiferent de natura sau compoziţia lor, membranele utilizate la construcţia unui electrod cu membrană trebuie să aibă următoarele caracteristici:

• să aibă o solubilitate cât mai redusă în soluţia de analizat;

• să aibă conductibilitate electrică (chiar dacă aceasta este foarte mică), care se realizează prin migrarea ionilor;

• să fie selectivă – să aibă proprietatea de a lega selectiv (prin schimb ionic sau complexare) numai specia de analizat.

Tabelul III.2. Electrozi cu membrană folosiţi pentru analiza unor specii moleculare.

Electrozi sensibili pentru gaze		
Specia analizată	**Echilibru de membrană**	**Specia determinată**
O_2, H_2SO_3	$SO_2 + H_2O \leftrightarrows H^+ + HSO_3^-$	H^+
NO_2, NO	$2\ NO_2 + H_2O \leftrightarrows 2\ H^+ + NO_3^- + NO_2^-$	H^+, NO_3^-
HCN	$Ag^+ + 2\ CN^- \leftrightarrows Ag(CN)_2^-$	Ag^+
Electrozi (biosenzori) enzimatici		
Substrat	**Enzima**	**Specia determinată**
Uree	Urează	H^+, CO_2, NH_3
Acid uric	Uricază	CO_2
Flavin adenină	Fosfatază alcalină	NH_3
Electrozi (biosenzori) bacterieni		
Substrat	**Specia bacteriană**	**Specia determinată**
Arginină	Streptococcus faecium	NH_3
Aspartam	Bacillus subtilis	O_2
Lactat	Escherichia coli	O_2

BCU "I. CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

În chimia analitică, cel mai frecvent întâlnit reprezentant al clasei electrozilor cu membrană este „electrodul de sticlă". Acest electrod este utilizat pentru determinarea pH-ului şi constă dintr-un tub de sticlă prevăzut la partea inferioară cu un balonaş de sticlă (construit dintr-o sticlă specială), care reprezintă membrana [*figura III.3*]. În tubul de sticlă se găseşte o soluţie tampon (saturată cu KCl) de o anumită valoare cunoscută de pH (pH_i), iar în acestă soluţie este imersat electrodul de referinţă intern. Electrodul astfel format se introduce într-o soluţie externă de pH necunoscut (pH_x – soluţia de analizat) şi se cuplează cu un electrod de referinţă extern.

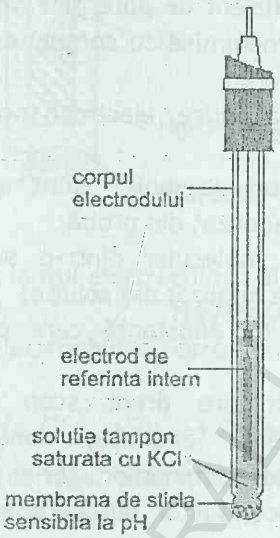


Figura III.3. Electrodul de sticlă

Potenţialul unui astfel de electrod se numeşte potenţial de membrană şi reprezintă potenţialul care apare între două soluţii separate printr-o membrană şi care este determinat de activitatea termodinamică a ionilor comuni aflaţi în cele două soluţii.

În cazul electrodului de sticlă, potenţialul de membrană este determinat de activitatea termodinamică a ionilor de H^+ din cele două soluţii (internă şi externă) şi poate fi scris sub forma:

$$E = E_m^0 + 0{,}059 \cdot \lg \frac{a_{H_x^+}}{a_{H_i^+}} \quad \text{sau} \quad E = K - 0{,}059.pH \qquad \text{(III.19)}$$

în care: E^0_m – potenţialul standard al membranei; K – constantă ce depinde de natura sticlei, natura electrodului de referinţă intern şi de pH-ul soluţiei tampon interne, de potenţialul de joncţiune şi de potenţialul standard al membranei.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Principalele avantaje ale utilizării electrodului de sticlă în determinarea potenţiometrică a pH-ului sunt:

- se pot realiza măsurători rapide, în diverse medii (apoase sau neapoase), soluţii colorate, viscoase sau în medii redox;
- se obţin rezultate exacte şi reproductibile pentru valori de pH cuprinse între 1 şi 11 (în medii puternic acide sau puternic bazice pot apare abateri semnificative de la ecuaţia lui Nernst).

Electrozi modificaţi chimic. Sunt electrozi care au legat direct de suprafaţa lor un modificator. Legătura (chimică sau fizică) dintre modificator şi suprafaţa electrodului trebuie să fie suficient de puternică pentru a rezista interacţiunilor mecanice, chimice şi electrochimice cu componenţii soluţiei de analizat.

Din punct de vedere al utilizărilor analitice, electrozi modificaţi chimic pot fi împărţiţi în trei grupe:

- electrozi modificaţi cu schimbători de ioni – sunt utilizaţi pentru separarea şi pre-concentrarea speciei de analizat din probă;
- electrozi modificaţi cu un film molecular dintr-o substanţă care catalizează reacţia de electrod a speciei de analizat din soluţie;
- electrozi modificaţi cu un film de substanţă care conţine centre catalitice redox.

Modificarea chimică a electrozilor are drept scop îmbunătăţirea performanţelor acestora în determinările analitice, concretizate prin îmbunătăţirea sensibilităţii şi selectivităţii determinărilor, dar şi prin reducerea coroziunii materialului metalic sau semiconductor din care sunt constituiţi electrozi.

III.1-2. Electrozi de referinţă

În determinările potenţiometrice, pentru măsurarea experimentală a tensiunii electromotoare, electrodul indicator trebuie asociat cu un „electrod de referinţă", alcătuind astfel celula potenţiometrică. Spre deosebire de electrodul indicator a cărui potenţial depinde de activitatea termodinamică speciei de analizat din soluţie, electrodul de referinţă are un potenţial constant şi cunoscut.

În potenţiometrie sunt utilizaţi două tipuri de electrozi de referinţă, electrodul de calomel şi electrodul argint – clorură de argint, a căror construcţie şi mecanism de funcţionare va fi descris în continuare.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Electrodul de calomel – este construit dintr-un strat de mercur în contact cu clorură mercuroasă (calomel) şi o soluţie de KCl saturată în calomel (Hg_2Cl_2). O reprezentare schematică a acestui electrod este prezentată în *figura III.4.*

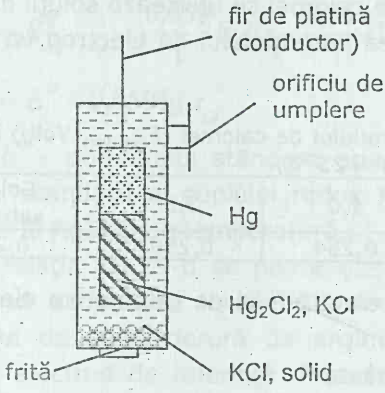


Figura III.4.
Electrodul de calomel

Schematic lanţul electrochimic al acestui electrod se poate scrie astfel:

Hg/Hg_2Cl_2, KCl //

iar procesul electrochimic care generează potenţialul de electrod este următorul:

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^- \qquad \text{(III.20)}$$

În aceste condiţii, potenţialul electrodului de calomel, conform legii lui Nernst, este dat de relaţia:

$$E = E^0_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Hg_2^{2+}} \qquad \text{(III.21)}$$

Ţinând cont că ionii de Hg_2^{2+} provin din disocierea calomelului (Hg_2Cl_2):

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^- \qquad \text{(III.22)}$$

$$P_s = a_{Hg_2^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-} \qquad \text{(III.23)}$$

expresia potenţialului de electrod se poate rescrie sub forma:

$$E = E^0_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{0,059}{2} \lg Ps - 0,059 \lg a_{Cl^-} \qquad \text{(III.24-a)}$$

$$E = E^{0'} - 0,059 \lg a_{Cl^-} \qquad \text{(III.24-b)}$$

în care: unde: $E^{0'}$ - este potenţialul standard aparent; depinde de potenţialul standard al cuplului redox, de valoarea produsului de solubilitate a calomelului şi de temperatură.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Conform relaţiei III.24-b, atunci când activitatea termodinamică a ionilor clorură din soluţie este constantă, potenţialul acestui electrod este constant şi poate fi utilizat ca electrod de referinţă în potenţiometrie.

Pentru a menţine constantă activitatea termodinamică a ionilor clorură din soluţie, în construcţia electrodului de calomel se utilizează soluţii de KCl de concentraţii bine cunoscute, iar valoarea potenţialului de electrod va depinde de concentraţia acestora [*tabelul III.3*].

Tabelul III.3. Valoarea potenţialului electrodului de calomel ($E_{calomel}$, Volţi) în funcţie de concentraţia soluţiei de KCl (temperatura = 25 °C).

Concentraţia KCl, mol/L	0,1	1,0	3,5	Soluţie saturată
$E_{calomel}$, Volţi	0,337	0,284	0,250	0,244

Principalele avantaje ale utilizării electrodului de calomel ca electrod de referinţă în potenţiometrie:

- poate fi utilizat şi în medii neapoase;
- rezistă până la temperaturi de 80 °C (la temperaturi mai ridicate are loc descompunerea calomelului).

Electrodul argint-clorură de argint este alcătuit dintr-un fir de argint pe care s-a depus electrolitic clorură de argint (AgCl), în contact cu o soluţie saturată de KCl [*figura III. 5*].

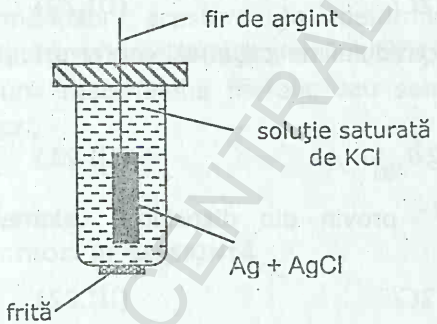


Figura III.5. Electrodul de argint – clorură de argint.

Lanţul electrochimic al acestui electrod se poate scrie sub forma:

Ag/AgCl, KCl$_{(sat)}$ //

iar procesul electrochimic (care generează potenţialul de electrod) şi potenţialul electrodului argint-clorură de argint sunt date de relaţiile:

$$AgCl_{(s)} + e^- \rightarrow Ag + Cl^- \qquad \text{(III.25)}$$

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{0,059}{1} \cdot \lg a_{Ag^+} \qquad \text{(III.26)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ţinând cont că ionii de Ag^+ provin din disocierea precipitatului de AgCl:

$$AgCl_{(s)} \rightarrow Ag + Cl^- \quad \text{(III.27)}; \qquad P_s = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad \text{(III.28)}$$

expresia potenţialului de electrod se poate scrie sub forma:

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{0,059}{1}\lg Ps - \frac{0,059}{1}\lg a_{Cl^-} \quad \text{(III.29-a)}$$

$$E = E^{0'} - 0,059\lg a_{Cl^-} \quad \text{(III.29-b)}$$

în care: $E^{0'}$ - potenţialul standard aparent, a cărui valoare va depinde de potenţialul standard al cuplului redox Ag^+ / Ag, de valoarea produsului de solubilitate al AgCl şi de temperatură.

Din relaţia III.29-b se poate observa că şi în cazul acestui electrod, atunci când activitatea ionilor Cl^- din soluţie este constantă, potenţialul electrodului de argin-clorură de argint este constant, iar acesta poate fi utilizat ca electrod de referinţă. Prezenţa ionilor Br^- şi a oxigenului dizolvat poate modifica însă valoarea potenţialului acestui electrod. Din acest motiv utilizarea electrodului de argint-clorură de argint aceste specii trebuie îndepărtate din soluţia de analizat.

III.2. LEGEA CANTITATIVĂ A POTENŢIOMETRIEI

Într-o celulă potenţiometrică, obţinută prin asocierea unui electrod indicator adecvat şi a unui electrod de referinţă, tensiunea electromotoare măsurată experimental la o valoare practic zero a curentului electric care circulă între cei doi electrozi este dată de relaţia:

$$E_{tem} = \Delta E = E_c - E_a + E_j \quad \text{(III.30-a)}$$

$$E_{tem} = \Delta E = E_I - E_R + E_j \quad \text{(III.30-b)}$$

în care: E_I – potenţialul electrodului indicator; E_R – potenţialul electrodului de referinţă; E_j – potenţial de joncţiune.

Dacă procesul electrochimic (procesul generator de potenţial) care are loc la suprafaţa electrodului indicatoreste:

$$M^{n+} + n.e^- \rightarrow M \quad \text{(III.31)}$$

atunci potenţialul electrodului indicator va depinde de activitatea termodinamică a ionilor M^{n+} conform legii lui Nernst:

$$E_I = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F}\ln a_{M^{n+}} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0,059}{n}\lg a_{M^{n+}} \quad \text{(III.32)}$$

BCU "ASTRA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În aceste condiţii, tensiunea electromotoare a celulei potenţiometrice va fi dată de relaţia:

$$E_{tem} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} - E_R + E_j \qquad \text{(III.33)}$$

Doarece mărimile $E^0_{M^{n+}/M}$, E_R şi E_j au valori constante în condiţii experimentale bine precizate relaţia III.33 devine:

$$E_{tem} = K + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \qquad \text{(III.34)}$$

în care: K - constantă de proporţionalitate care înglobează valoarea potenţialului standard al cuplului redox M^{n+} / M participant la reacţia electrochimică, valoarea potenţialului electrodului de referinţă şi valorile potenţialelor de joncţiune.

Relaţia III.34 reprezintă legea cantitativă a potenţiometriei care redă dependenţa dintre mărimea măsurată experimental (tensiunea electromotoare a celulei potenţiometrice) şi activitatea termodinamică a speciei de analizat din soluţie.

Atunci când tăria ionică a soluţiilor de analizat este constantă, $a_{M^{n+}} \cong [M^{n+}]$ iar relaţia III.34 se poate rescrie sub forma:

$$E_{tem} = K + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}] \qquad \text{(III.35)}$$

în care: $[M^{n+}]$ - concentraţia speciei M^{n+}, exprimată în mol/L.

Din păcate, relaţiile III.34 şi III.35 nu pot fi utilizate în cazul metodelor potenţiometrice directe datorită faptului că dependenţa dintre tensiunea electromotoare şi activitatea termodinamică (concentraţia) speciei de analizat din soluţie este una logaritmică. Pentru a elimina acest inconvenient se procedează la liniarizarea acestora ecuaţii prin introducerea exponentului „pM" definit prin relaţiile:

$$pM = -\lg a_{M^{n+}} \qquad \text{(III.36-a)}$$

$$pM = -\lg [M^{n+}] \qquad \text{(III.36-b)}$$

În aceste condiţii legea cantitativă a potenţiometriei devine:

$$E_{tem} = K - \frac{0,059}{n} pM \qquad \text{(III.37)}$$

Astfel dependenţa dintre tensiunea electromotoare măsurată experimental şi mărimea direct legată de activitatea termodinamică (concentraţia) speciei de analizat din soluţiei devine una liniară.

Din punct de vedere experimental tensiunea electromotoare a unei celule potenţiometrice se poate măsura:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **Direct** – folosind un voltmetru conectat la celula potenţiometrică. Voltmetrul folosit în acest caz trebuie să aibă o rezistenţă internă foarte mare (de ordinul MΩ) pentru ca intensitatea curentului electric care trece prin celulă să fie practic zero. În aceste condiţii cantitatea de specie de analizat implicată în procesele de electrod este neglijabilă şi, prin urmare, compoziţia soluţiei de analizat rămâne constantă.

• **Prin metoda compensaţiei** – când tensiunea electromotoare a celulei potenţiometrice este compensată prin aplicarea unei tensiuni exterioare cu ajutorul unui divizor de tensiune, alimentat de la o sursă de curent continuu.

Indiferent de metoda de măsurare folosită, este necesară utilizarea unor aparate cu sensibilitate mare care să permită determinarea valorilor mici a tensiunii electromotoare.

III.3.
VARIANTE ANALITICE ALE METODELOR POTENŢIOMETRICE

În funcţie de modul în care se realizează determinarea cantitativă a activităţii termodinamice (concentraţiei) speciei electroactive din soluţia de analizat, metodele potenţiometrice pot fi:

• metode directe (pH-metria, pX-metria);
• metode indirecte (titrarea potenţiometrică).

III.3-1.
METODA POTENŢIOMETRICĂ DIRECTĂ

Determinarea activităţii termodinamicii a unei specii ionice prin metoda potenţiometrică directă este posibilă numai atunci când se poate construi o celulă potenţiometrică adecvată. Acest lucru presupune existenţa unui electrod selectiv (electrodul indicator) a cărui potenţial să depindă numai de activitatea speciei de analizat din soluţie.

În aceste condiţii, pentru a efectua o determinare potenţiometrică directă, în soluţia de analizat se introduce un electrod indicator adecvat şi un electrod de referinţă şi apoi se măsoară tensiunea electromotoare (diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi) a celulei electrochimice astfel construite. Cu ajutorul valorilor de tensiune electromotoare măsurate experimental şi utilizând legea cantitativă a potenţiometriei, activitatea termodinamică (concentraţia) speciei electroactive poate fi determinată folosind:

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda comparaţiei simple – presupune compararea soluţiei de analizat cu o singură soluţie etalon (soluţie în care activitatea termodinamică a speciei de analizat este cunoscută şi care are aproximativ aceiaşi compoziţie ca şi soluţia de analizat). Pentru fiecare din cele două soluţii se măsoară experimental tensiunea electromotoare care este dată de relaţia:

- pentru soluţia etalon:

$$E^{e}_{tem} = K - \frac{0,059}{n} pM_e \qquad \text{(III.38)}$$

- pentru proba de analizat:

$$E^{x}_{tem} = K - \frac{0,059}{n} pM_x \qquad \text{(III.39)}$$

Activitatea termodinamică (concentraţia) speciei de analizat se calculează din diferenţa celor două relaţii:

$$pM_x = pM_e + \frac{n(E_e - E_x)}{0,059} \qquad \text{(III.40)}$$

în care: K - constantă care înglobează toate mărimile constante ale celulei electrochimice; indicele „e" se referă la soluţia etalon, iar indicele „x" la soluţia de analizat; pM - exponentul speciei M^{n+} [*relaţiile III.36*].

Metoda curbei de etalonare – în acest caz soluţia de analizat se compară cu mai multe soluţii etalon (4–6 soluţii etalon). Practic se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduc succesiv fiecare soluţie etalon şi se reprezintă grafic curba de etalonare [figura III.6].

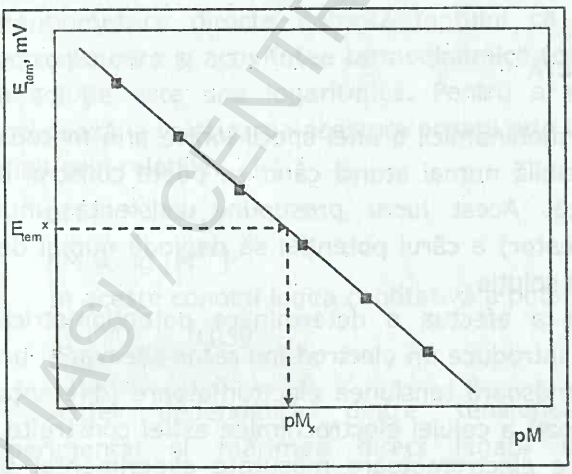


Figura III.6. Aliura curbei de etalonare obţinută în cazul metodelor potenţiometrice.

În aceleaşi condiţii experimentale se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduce soluţia de analizat, iar prin interpolare liniară

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

grafică se determină valoarea lui pM_x. Cu ajutorul valorii lui pM_x se calculează apoi activitatea termodinamică speciei electroactive din soluţia de analizat:

$$a_x = 10^{-pM_x} \qquad \text{(III.41)}$$

Câteva aplicaţii ale metodelor potenţiometrice directe în determinarea cantitativă a unor specii ionice şi moleculare sunt prezentate în *tabelul III.4*.

Determinarea activităţii termodinamice (concentraţiei) unor ioni sau molecule prin efectuarea de măsurători potenţiometrice directe prezintă o serie de avantaje, cum sunt:

- se realizează rapid şi simplu, prin compararea tensiunii electromotoare măsurate experimental pentru proba de analizat cu cele obţinute pentru una sau mai multe soluţii etalon;
- deoarece răspunsul electrodului indicator este selectiv pentru specia de analizat, nu sunt necesare etape preliminare de separare;
- pot fi adaptate cu uşurinţă la determinări continue şi automate.

Tabelul III.4. Unele aplicaţii analitice ale metodelor potenţiometrice directe.

Specia deteminată	Tipul electrodului indicator	Domeniul de liniaritate	Domeniu de pH de lucru
Amoniac	Electrod de gaze	$5\ 10^{-7}$ – 1 mol/l	11 – 13
Argint	Electrod fir de argint	10^{-5} – 10^{-2}mol/l	2 – 11
Bariu	Electrod cu membrană lichidă	> 5 μg/l	2 – 7
Bromură	Electrod cu membrană solidă	$5\ 10^{-6}$ – 1 mol/l	2 – 12
Cadmiu	Electrod cu membrană solidă	10^{-7} – 1 mol/l	3 – 7
CO_2	Electrod de gaze	10^{-5} – $3\ 10^{-2}$ mol/l	< 4
Clorură	Electrod cu membrană solidă	$5\ 10^{-6}$ – 1 mol/l	1 – 14
Cupru	Electrod cu membrană solidă	$5\ 10^{-7}$ – 1 mol/l	3 – 7
Cianură	Electrod cu membrană solidă	$5\ 10^{-7}$ – 10^{-2} mol/l	11 – 13
Iodură	Electrod cu membrană solidă	$2\ 10^{-7}$ – 1 mol/l	3 – 12
Plumb	Electrod cu membrană solidă	10^{-7} – 1 mol/l	4 – 7
Nitrat	Electrod cu membrană lichidă	$5\ 10^{-6}$ – 1 mol/l	3 – 10
Potasiu	Electrod cu membrană lichidă	10^{-5} – 1 mol/l	3 – 10
Sodiu	Electrod cu membrană de sticlă	10^{-6} – 1 mol/l	9 – 10
Sulfură	Electrod cu membrană solidă	≥ 10^{-14} mol/l	13

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu toate acestea, metodele potenţiometrice directe prezintă şi un mare dezavantaj, şi anume, existenţa, în cele mai multe cazuri, a potenţialelor de joncţiune la punctul de contact dintre soluţia de analizat şi electrodul de referinţă, care limitează exactitatea măsurătorilor.

III.3-2. METODA POTENŢIOMETRICĂ INDIRECTĂ

Metoda potenţiometrică indirectă (titrarea potenţiometrică) este utilizată atunci când pentru specia de analizat nu poate fi construit un electrod indicator selectiv şi stabil în timp şi constă în măsurarea variaţiei tensiunii (forţei) electromotoare în funcţie de volumul de titrant adăugat[O.III-3].

O.III-3. Spre deosebire de metoda potenţiometrică directă, în titrarea potenţiometrică nu este necesară cunoaşterea tensiunii electromotoare în valoare absolută.

Titrarea potenţiometrică poate fi utilizată pentru toate tipurile de reacţii din titrimetria clasică (acido-bazice, redox, de precipitare, de complexare) în care cel puţin una dintre speciile participante la reacţia de titrare este legată, direct sau indirect, de un sistem redox reversibil. Celula potenţiometrică este alcătuită în acest caz dintr-un electrod indicator (electrod redox, electrod indicator de pH etc.) şi un electrod de referinţă, cel mai frecvent folosit fiind electrodul saturat de calomel. Titrarea se efectuează adăugând în soluţia de analizat volume mici şi exact măsurate de titrant, după fiecare adăugare soluţia se omogenizează şi se măsoară variaţia tensiunii electromotoare. Cu ajutorul datelor experimentale se reprezintă grafic curba de titrare (dependenţa dintre tensiunea electromotoare şi volumul de titrant adăugat) iar punctul de echivalenţă se stabileşte grafic folosind:

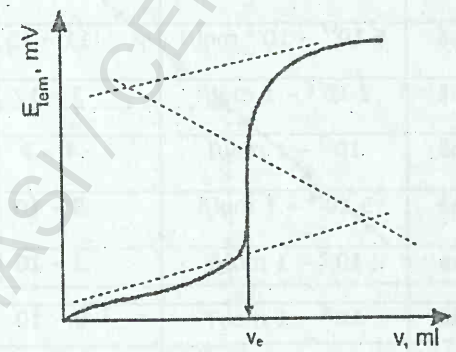


Figura III.7. Curba de titrare potenţiometrică.

• **Metoda curbei normale** – în acest caz pentru stabilirea punctului de echivalenţă se procedează astfel: se prelungesc cele două porţiuni liniare ale

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

curbei de titrare şi se construieşte o dreaptă astfel încât suprafaţa delimitată de deasupra curbei să fie egală cu suprafaţa de sub curbă [*figura III.7*]. Punctul de intersecţie dintre dreapta trasată şi curba de titrare permite determinarea volumului de titrant consumat până la punctul de echivalenţă (v_e, mL), cu ajutorul căruia se poate calcula apoi concentraţia speciei de analizat din probă (folosind legea echivalenţilor).

Metoda curbelor derivate – este o metodă mult mai precisă şi se utilizează atunci când saltul de potenţial din jurul punctului de echivalenţă nu este atât de evident. În acest caz se construieşte derivata de ordin I şi / sau derivata de ordin II [*figura III.8*], iar punctul de echivalenţă corespunde maximului derivatei de ordin I sau punctului de trecere prin zero a derivatei de ordin II.

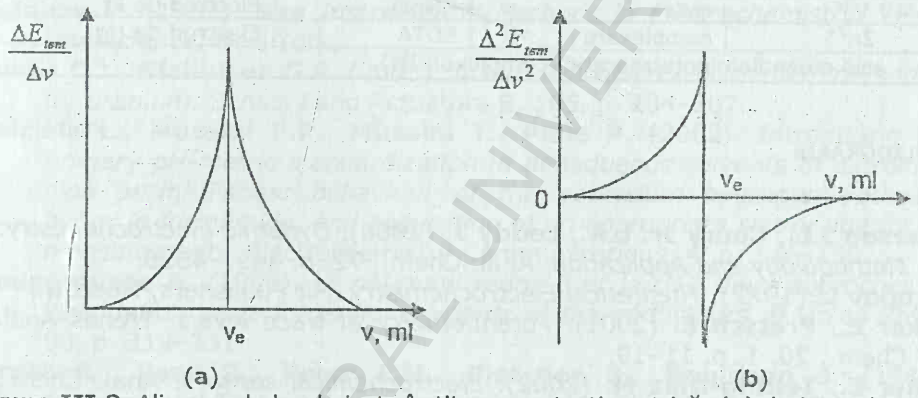


Figura III.8. Aliura curbelor derivate în titrarea potenţiometrică: (a) derivata de ordin I; (b) derivata de ordin II.

Volumul de titrant consumat până la punctul de echivalenţă (v_e, mL) astfel determinat este folosit pentru calculul concentraţiei speciei de analizat, cu ajutorul legii echivalenţilor. Câteva dintre cele mai importante aplicaţii analitice ale titrării potenţiometrice sunt prezentatea în *tabelul III.5*.

Titrarea potenţiometrică poate fi utilizată cu succes la analiza soluţiilor colorate sau care conţin suspensii deoarece în acest caz nu este necesară utilizarea unui indicator pentru stabilirea punctului final al titrării. Prin titrare potenţiometrică pot fi determinate concentraţii ale speciilor de analizat de ordinul 10^{-6} – 10^{-4} mol/L, cu o precizie de ± 3 %.

Spre deosebire însă de metodele titrimetrice clasice, în titrarea potenţiometrică timpul necesar analizei este mult mai mare, iar acurateţea rezultatelor depinde de precizia determinării grafice a punctului de echivalenţă.

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul III.5. Unele aplicaţii analitice ale metodelor potenţiometrice indirecte (titrarea potenţiometrică).

Specia de analizat	Reacţie de titrare	Titrant	Electrod indicator
Ag^+	precipitare	KI, KBr, KCl	Electrod fir de Ag
Ba^{2+}	precipitare	K_2CrO_4	Electrod de Pt
Br^-	precipitare	$AgNO_3$	Electrod fir de Ag
Ca^{2+}	precipitare	$C_2O_4^{2-}$	Electrod oxid de Ag
Cl^-	precipitare	$AgNO_3$	Electrod fir de Ag
Co^{2+}	complexare	EDTA	Electrod de CuS
Cu^{2+}	complexare	EDTA	Electrod de Hg
Fe^{2+}	redox	$K_2Cr_2O_7$	Electrod de Pt
I^-	precipitare	$AgNO_3$	Electrod fir de Ag
Hg^{2+}	precipitare	KI, KBr, KCl	Electrod de Hg
La^{3+}	precipitare	NaF	Electrod LaF_3
Mn^{2+}	redox	$Na_4P_2O_7$	Electrod de Pt
V^{2+}	redox	$KMnO_4$	Electrod de Pt
Zn^{2+}	complexare	EDTA	Electrod de Hg

EDTA – acid etilendiaminotetraacetic (complexon III).

BIBLIOGRAFIE

Anderson J.L., Coury Jr. L.A., Leddy J. (2000). *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. Anal. Chem., 72, p. 4497-4520.

Antropov L. (1977). *Theoretical Electrochemistry*. Mir Publishers, Moscow.

Bakker E., Pretsch E. (2001). *Potentiometry at trace levels*. Trends Anal. Chem., 20, 1, p. 11–19.

Bakker E., Telting-Diaz M. (2002). *Electrochemical sensors*. Anal. Chem., 74, 12, p. 2781–2800.

Bard A.J., Faulkner L.R. (1985). *Electrochemical methods*. Wiley, New York.

Bard A.J., Rubinstein I. (1995). *Electrochimical Chemistry*, vol. 19. Marcel Dekker Inc., New York.

Bard A.J. (2001). *Electrochemical methods: Fundaments and applications*. John Wiley & Sons, New York.

Bates R. (1974). *Determination of pH* (2nd ed.). Wiley, New York.

Bockris J.O'.M., Reddy A.K.N. (1970). *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York.

Bulgariu D., Rusu C., Bulgariu L. (2005). *The pH Determination in Heterogeneous solid / aqueous solution Systems. (I) Applications in Analytical Geochemistry*. Analele Ştiinţifice ale Universităţii din Oradea, fascicula Chimie, XII, p. 37-52.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.
Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.
Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.
Cammann K. (1977). *Working with Ion-Selective Electrodes*. Springer-Verlag, Berlin.
Charlot G. (1974). *Chimie Analytique Quantitative. I: Méthodes Chimiques et Physico-chimique*. Masson et Cie, Paris.
Conway B.E. (1965). *Theory and Principles of Electrode Processes*. Ronald Press, New York.
Dăneţ A.F. (1996). *Metode electrochimice de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.
Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.
Delahay P. (1952). *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. Wiley-Interscience, New York.
Evans C.J., Nicholson G.P. (2005). *A self-assembled electrochemical sensor for uranium*. Sensors and Actuators B, 105, p. 204–207.
Falciola L., Mussini P.R., Mussini T., Pelle P. (2002). *Introducing the primary pH-metric standardization in nonaqueous solvents of extremely high permittivities: behaviour of the potassium hydrogen phthalate buffer in formamide, and acquisition of an appropriate salt bridge for pH measurements*. Electrochemistry Communications, 4, p. 146–150.
Fougerousse A. (1996). *Le potentiel redox E et le rH_2: deux approches de l'évaluation de la force des oxydants et des réducteurs*. B Union Phys., 90, p. 319–331.
Greet R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., Robinson J. (1985). *Instrumental Techniques in Electrochemistry*. Ellis Harwood, Chichester.
Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.
Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Inc., Boston.
Kalvoda R. (eds.) (1987). *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. Plenum Press, New York.
Kekédy L. (1969). *Analiza fizico-chimică*. Ed. Didactică şi pedagogică, Bucureşti.
Kissinger P.T., Heineman W.R. (Eds.) (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). Marcel Dekker, New York.
Lingane J.J. (1958). *Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). Interscience, New York.
Luca C. (1964). *pH-ul şi aplicaţiile lui*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Luca C. (1972). *Metode electrochimice şi optice de analiză*. Univ. Bucureşti.
Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Maccà C. (2002). *pH-stat techniques in titrimetric analysis. Part 3. The principles of pH-stat chelatometric titrations*. Analytica Chimica Acta, 456, p. 313–323.

BOKU UNIVERSITY LIBRARY

Naşcu H.I., Jantschi L. (2006). *Chimie analitică şi instrumentală*. Ed. Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca.

Newman J.S. (1991). *Electrochemical Systems* (2nd ed.). Prentice-Hall, Englewood Cliffs.

Niac G., Schönberger E. (1970). *Chimie fizică* (vol. III). Ed. Tehnică, Bucureşti.

Oniciu L. (1977). *Chimie Fizică. Electrochimie*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Oniciu L., Constantinescu E. (1982). *Electrochimie şi coroziune*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Peper S., Ceresa A., Bakker E., Pretsch E. (2001). *Improved detection limits and sensitivities of potentiometric titrations*. Anal. Chem. 73,15, p. 3768–3775.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Plambeck J.A. (1982). *Electroanalytical Chemistry*. Willey, New York.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

Rubenstein I. (Ed.) (1995). *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Marcel Dekker, New York.

Sawyer D.T., Sobkowiak A., Roberts Jr. J.L. (1995). *Electrochemistry for Chemists* (2nd ed.). Wiley, New York.

Serjent E.P. (1984). *Potentiometry and Potentiometric Titrations*. John Wiley & Sons, New York.

Serjeant E.P. (1984). *Procedures of analytical potentiometry*. In: P.J. Elving, J.D. Winefordner, I.M. Kolthoff, eds., Potentiometry and Potentiometric Titrations. Chemical Analysis, vol. 69. p. 247. John Wiley & Sons, New York.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Ştefănescu M. (1998). *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică*. Ed. politehnica, Timişoara.

Yeager E., Salkind J. (eds.) (1978). *Techniques of Electrochemistry*, vol. 1-3. Wiley – Interscience, New York.

Vanýsek P. (Ed.) (1996). *Modern Techniques in Electroanalysis*. Wiley, New York.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis* (5th Ed.). van Nostrand comp., New York.

Wilson C.L., Wilson D.W. (1962). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, Amsterdam.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

IV.
METODE VOLTAMETRICE

Spre deosebire de metodele potenţiometrice în care reacţia electrochimică de la suprafaţa electrodului se desfăşoară spontan, în cazul metodelor voltametrice de analiză este necesară utilizarea unei surse externe de energie, pentru a genera o reacţie electrochimică, care nu ar avea loc spontan niciodată.

III.1.
CONSIDERAŢII GENERALE

În sensul cel mai general, metodele voltametrice reprezintă o clasă a metodelor electroanalitice care au la bază studiul dependenţei dintre intensitatea curentului electric ce străbate o celulă de electroliză (i, A) şi diferenţa de potenţial (tensiunea; E, V) aplicată de la o sursă exterioară între electrozii celulei. Practic, o metodă voltametrică constă în aplicarea unei tensiuni variabile între electrozii unei celule electrochimice de tip electroliză şi înregistrarea curentului electric care străbate celula. Curentul electric astfel obţinut (care nu este altceva decât un flux de electroni) apare ca urmare a desfăşurării unei reacţii electrochimice. Ca urmare, în metodele voltametrice semnalul de excitare (de intrare) îl reprezintă potenţialul aplicat celulei de electroliză (care este variabil în timp), iar parametrul măsurat (semnalul analitic) este intensitatea curentului electric care străbate celula de electroliză [*figura IV.1*].

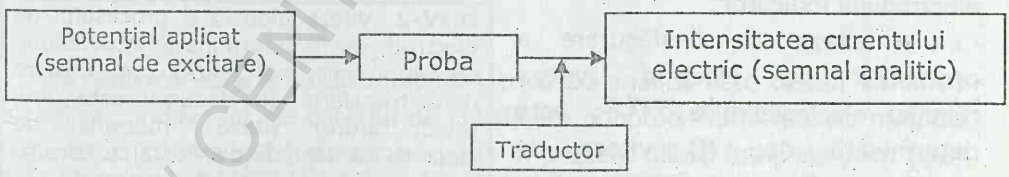


Figura IV.1. Reprezentarea schematică a metodelor voltametrice de analiză.

Pentru studiul experimental al dependenţei intensităţii curentului electric de potenţialul aplicat se utilizează celule voltametrice. Acestea sunt celule de tip electroliză, reprezentate prin vase din sticlă cu capac şi care conţin trei electrozi:

- **electrod indicator** – are o suprafaţă mică şi este uşor polarizabil; pe suprafaţa acestui electrod au loc reacţiile electrochimice (de oxidare sau de reducere);

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **electrod de referinţă** – este un electrod cu suprafaţă foarte mare şi de aceea este practic nepolarizabil, având un potenţial constant; faţă de acest electrod se măsoară potenţialul electrodului indicator; intensitatea curentului electric care circulă între electrodul indicator şi cel de referinţă este practic zero (de ex. electrodul saturat de calomel);

• **electrod auxiliar** (contraelectrodul) – este un electrod cu suprafaţă mare, nepolarizabil, care închide circuitul de electroliză; prin acest electrod circulă curentul electric de la electrodul indicator (de exemplu: sârmă de platină spiralată).

Desfăşurarea reacţiilor electrochimice într-o astfel de celulă este determinată de aplicarea unei diferenţe de potenţial de la o sursă exterioară de curent[O.IV-1]. Trecerea curentului electric duce la polarizarea electrodului indicator (adică variaţia potenţialului său de electrod de la valoarea de echilibru), iar atunci când potenţialul atinge valoarea optimă are loc reacţia electrochimică care generează un curent electric, şi care este apoi înregistrat şi măsurat.

O.IV-1. Diferenţa de potenţial aplicată de la sursa exterioară este utilizată numai pentru polarizarea electrodului indicator.

Curentul de electroliză rezultat în urma desfăşurării reacţiei electrochimice la interfaţa electrod–soluţie este un curent faradaic (se supune legilor lui Faraday) şi poate fi:

• curent catodic – când reacţia electrochimică este una de reducere;

• curent anodic – când reacţia electrochimică este una de oxidare.

Intensitatea curentului electric astfel obţinut va depinde de:

• potenţialul aplicat electrodului indicator – dacă acesta este suficient sau nu pentru reducerea sau oxidarea speciei de analizat pe suprafaţa electrodului indicator;

• viteza de desfăşurare a procesului de electrod (viteza reacţiei electrochimice)[O.IV-2]; este determinată de: (i) viteza de transfer a electronilor la interfaţa electrod – soluţie (dacă transferul de electroni este rapid atunci sistemul este electrochimic reversibil; dacă transferul de electroni este lent, atunci sistemul este electrochimic ireversibil); (ii) viteza cu care reactanţii sau produşi de reacţie sunt transportaţi la / sau de la suprafaţa electrodului.

O.IV-2. Viteza globală a procesului de electrod va fi determinată întotdeauna de etapa cea mai lentă; prin urmare dacă transferul de electroni este unul rapid, atunci viteza procesului de electrod va depinde de viteza cu care se desfăşoară fenomenele de transport.

Transportul speciilor între soluţie şi suprafaţa electrodului se numeşte transport de masă şi se poate realiza prin:

• difuzie (deplasarea sub acţiunea unui gradient de concentraţie);

• prin migrare (deplasarea sub acţiunea câmplului electric);

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• convecţie (deplasarea sub acţiunea forţelor mecanice).

În funcţie de modul în care se realizează transportul speciilor în soluţie, metodele voltametrice se pot fi aplica:

• **În regim nestaţionar de difuzie** – în acest caz transportul speciei din masa de soluţie la suprafaţa electrodului se poate realiza prin toate cele trei tipuri de fenomene de trasport a materiei, iar curbele curent–tensiune înregistrate sunt mai greu de interpretat.

• **În regim staţionar de difuzie** – sunt cele mai frecvent întâlnite metode voltametrice mai ales datorită uşurinţei de interpretare a curbelor curent–tensiune obţinute. În acest caz deplasarea speciei electroactive se realizează predominant prin difuzie. Efectele migrării sunt minimalizate prin adăugarea unui exces mare de electrolit indiferent (electrolit inactiv din punct de vedere electrochimic), iar cele datorate convecţiei pot fi eliminate prin utilizarea soluţiilor neagitate sau pot fi menţinute la o valoare constantă. În aceste condiţii se stabileşte un regim staţionar de difuzie, caracterizat prin existenţa unui echilibru între consumul speciei prin electroliză şi transportul ei la suprafaţa electrodului.

Prin interpretarea curbelor voltametrice se pot obţine, atât informaţii calitative (potenţialul corespunzător semi-înălţimii curbei voltametrice care depinde de natura speciei implicate în reacţia electrochimică), cât şi cantitative (intensitatea curentului de electroliză – este direct corelată cu concentraţia speciei de analizat din probă).

IV.2.
CLASIFICAREA METODELOR VOLTAMETRICE

O clasificarea a metodelor voltametrice de analiză este destul de dificil de realizat, indiferent de criteriul de clasificare adoptat. Numeroasele metode voltamtrice (câteva zeci) cunoscute până în prezent diferă între ele prin: tipul electrodului indicator; variaţia în timp a potenţialului aplicat (dependenţa potenţial–timp); contribuţia convecţiei la transportul de masă la electrod.

În funcţie de tipul electrodului indicator utilizat, metodele voltametrice pot fi împărţite în două mari grupe:

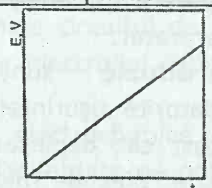
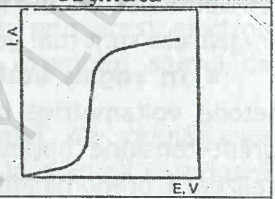
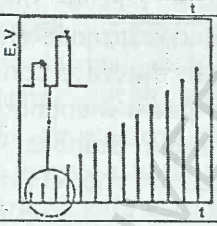
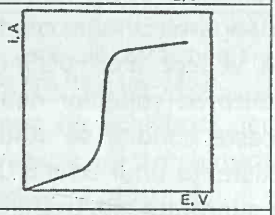
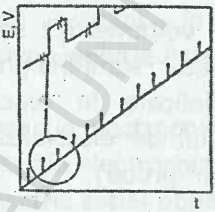
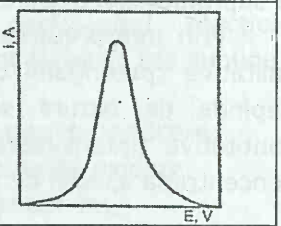
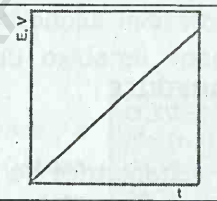
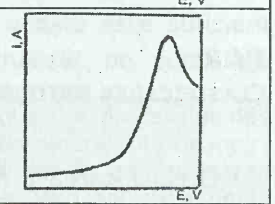
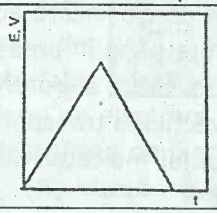
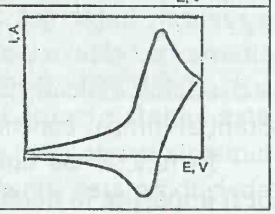
• **Metode voltametrice cu electrozi nestaţionari** – când electrodul indicator poate fi un electrod picător de mercur sau un electrod cu suprafaţă fixă (disc metalic) care este rotit în soluţia de analizat.

• **Metode volatmetrice cu electrozi staţionari** – în acest caz, electrodul indicator este un electrod cu suprafaţă fixă (de exemplu: sub formă

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de disc, inel, fir etc.), imersat într-o soluţie agitată, care curge sub forma unui strat subţire sau neagitată.

Tabelul IV.1. Clasificarea metodelor voltametrice în funcţie de variaţia în timp a potenţialului aplicat.

Metodă voltametrică	Variaţia potenţialului aplicat	Curba voltametrică obţinută
Polarografia convenţională (polarografia)		
Polarografia normală cu pulsuri		
Polarografia de undă pătratică		
Voltametria liniară (volatmetria de stripping)		
Voltametria ciclică		

Dacă se consideră drept criteriu de clasificare variaţia în timp a potenţialului aplicat electrodului indicator (sau relaţia potenţial–timp), cele mai importante tipuri de metode voltametrice sunt prezentate în *tabelul IV.1*.

Ţinând cont de ultimul criteriu (contribuţia convecţiei la transportul de masă la electrod), metodele voltametrice pot fi:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **Metode voltametrice în absenţa convecţiei** – aici soluţia de analizat din celula voltametrică nu este agitată, ceea ce determină o creştere a grosimii stratului de difuzie, iar curba voltametrică prezintă un pic (maxim).

• **Metode voltametrice la convecţie constantă** – atunci când soluţia este agitată sau se utilizează un electrod rotitor. În sistemele cu convecţie constantă grosimea stratului de difuzie este constant, ceea ce face ca valoarea curentului de electroliză să se stabilizeze la o valoare maximă, corespunzătoare maximului gradientului de concentraţie.

IV.3.
APARATURA UTILIZATĂ ÎN VOLTAMETRIE

Aparatele utilizate în metodele voltametrice se numesc voltametre. Aceastea trebuie să permită aplicarea unui potenţial controlat asupra electrodului indicator, şi apoi măsurarea curentului de electroliză rezultate în urma desfăşurării reacţiei electrochimice. Pentru a realiza acest lucru, voltametrele trebuie să conţină:

• un generator de tensiune – care poate genera diferite funcţii de timp ale tensiunii;

• un potenţiostat – care să permită aplicarea unui potenţial controlat celulei electrochimice;

• o celulă voltametrică – care conţine trei electrozi (electrod indicator, electrod de referinţă şi electrod auxiliar);

• un convertor de tensiune – necesar pentru a măsura curentul rezultat;

• un înregistrator – pentru a afişa curba voltametrică obţinută.

Schema bloc a unui astfel de aparat utilizat pentru efectuarea determinărilor voltametrice este prezentat în *figura IV.2*.

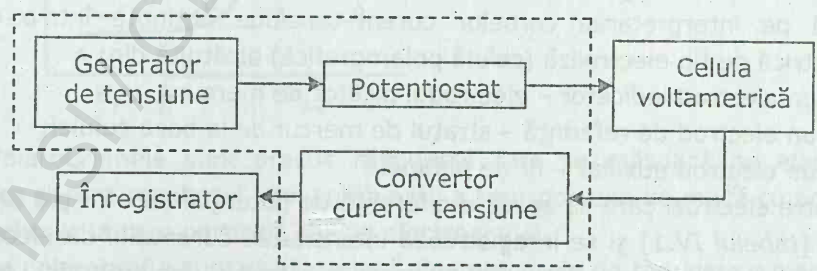


Figura IV.2. Schema bloc a unui aparat utilizat în determinările voltametrice.

Generatorul de tensiune, potenţiostatul şi convertorul curent–tensiune sunt, de cele mai multe ori, încoporate în aceaiaşi unitate electronică.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu ajutorul potenţiostatului se aplică electrodului indicator din celula voltametrică un potenţial controlat, care este măsurat faţă de electrodul de referinţă (a cărui potenţial este constant). Între electrodul indicator şi electrodul de referinţă nu circulă curent electric. Potenţialul electrodului auxiliar se ajustează în funcţie de procesul electrochimic astfel încât curentul care trece prin acesta să fie egal, dar de semn opus celui care circulă prin electrodul indicator. De cele mai multe ori, electrodul auxiliar are o suprafaţă mult mai mare decât electrodul indicator, ceea ce face ca acest electrod să nu fie polarizat, la trecerea curentului electric.

Prin urmare, atunci când electrodului indicator i se aplică un potenţial controlat şi măsurat faţă de electrodul de referinţă au loc procesele electrochimice (de electroliză) care determină apariţia unui curent electric. Acest curent electric este amplificat şi înregistrat. Curbele astfel obţinute se numesc curbe voltametrice sau curbe curent-tensiune, şi sunt caracteristice sistemului analitic studiat.

IV.4.
METODA POLAROGRAFICĂ

Metodele polarografice sau polarografia reprezintă una dintre cele mai importante clase de metode voltametrice care a fost inventată de prof. J. Heyrovsky în anul 1920 şi pentru care a primit premiul Nobel în 1959.

IV.4-1.
PRINCIPIUL METODEI

Metodele polarografice sunt metode voltametrice de analiză care se bazează pe interpretarea curbelor curent–tensiune obţinute într-o celulă voltametrică de tip electroliză (celulă polarografică) alcătuită din:

- un electrod indicator – electrodul picător de mercur;
- un electrod de referinţă – stratul de mercur de la baza celulei;
- un electrod auxiliar – fir de platină.

Între electrozi care se aplică o diferenţă de potenţial care creşte uniform în timp [*tabelul IV.1*] şi se înregistrează intensitatea curentului de electroliză în funcţie de valoarea potenţialului aplicat. Practic, polarografia este o microelectroliză care se realizează în regim cvasi-staţionar de difuzie. Acest regimul de difuzie presupune deplasarea speciilor de analizat în soluţie

BCU MS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(transportul de masă la suprafaţa electrodului) predominant prin difuzie, celelalte modalităţi de transport (migrarea şi convecţia) fiind minimalizate sau chiar eliminate. Acest lucru se realizează astfel:

- Migrarea – poate fi eliminată prin adăugarea unui electrolit indiferent în exces şi în concentraţie mult mai mare decât specia de analiza. Astfel, la trecerea curentului electric, ionii electrolitului indiferent se vor deplasa prin migrare (nu însă şi nu cei de analizat).
- Convecţia – poate fi minimalizată prin efectuarea măsurătorilor în soluţii neagitate, utilizând ca electrod indicator electrodul picător de mercur.

În aceste condiţii, prin variaţia continuă şi constantă a diferenţei de potenţial aplicată între electrozii celulei, într-un anumit interval, ionii din soluţie se vor deplasa spre electrodul de semn contrar, iar pe suprafaţa electrodului picător de mercur speciile chimice vor participa la reacţii electrochimice (de oxidare sau de reducere) în ordinea crescătoare a valorii potenţialelor lor. Speciile chimice care participă la astfel de procese de electrod, în domeniul de potenţial variat, se numesc specii electroactive, iar în urmă desfăşurării proceselor de electrod apare un curent electric (de electroliză) care este măsurat şi înregistrat. Curbele curent–tensiune astfel obţinute se numesc polarograme [*figura IV.3*] iar saltul obţinut poartă numele de undă polarografică.

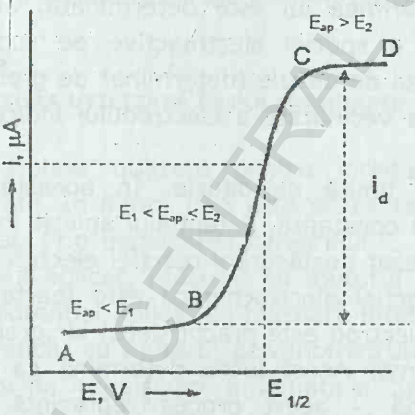


Figura IV.3. Reprezentarea generală a unei polarograme.

Polarogramele sunt practic răspunsul care se măsoară pe electrodul indicator şi sunt rezultatul unei combinaţii a transportului de masă cu procesul electrochimic la care participă specia electroactivă.

În polarografie sunt studiate mai ales procesele de reducere ale speciilor electroactive, de aceea curenţii catodici rezultaţi sunt negativi (cf. convenţiei). Totuşi, se preferă reprezentarea lor deasupra axei abscisei pe care valorile de potenţial sunt negative şi crescătoare spre dreapta [*figura IV.3*].

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.4-2.
CARACTERISTICILE ANALITICE ALE POLAROGRAMELOR

Polarograma se obţine prin reprezentarea grafică a intensităţii curentului care circulă prin celula polarografică în funcţie de diferenţa de potenţial aplicată între electroz [*figura IV.3*]. În general, o polarogramă alcătuite din trei regiuni:

• Zona AB – zona curentului rezidual. În această zonă intensitatea curentului electric este mică (10^{-7} A) şi relativ constantă şi este datorată pe de o parte, reducerii sau oxidării unor impurităţi prezente în soluţia de analizat (curent faradaic), iar pe de altă parte, formării stratului dublu electric la interfaţa electrod indicator / soluţie (curent nefaradaic sau capacitiv). Potenţialul aplicat electrozilor din celulă este mai mic decât cel necesar pentru reducerea speciei electroactive ($E_{ap} < E_1$), iar din această cauză în zona curentului rezidual specia electroactivă nu participă la procese electrochimice.

• Zona BC – treapta (unda) polarografică. Atunci când potenţialul aplicat atinge valoarea E_1 (valoarea minimă la care începe reducerea speciei electroactive), începe desfăşurarea procesului electrochimic la suprafaţa electrodului indicator, iar în celula polarografică apare un curent electric ($E_1 < E_{ap} \leq E_2$). Intensitatea curentului electric astfel obţinut creşte exponenţial cu creşterea potenţialului aplicat, iar mărimea lui este determinată, atât de procesul de reducere electrochimică a speciei electroactive pe suprafaţa electrodului indicator, cât şi de procesul de difuzie (determinat de gradientul de concentraţie din zona din imediata vecinătate a electrodului indicator şi masa de soluţie).

• Zona CD – zona curentului limită de difuzie. În această zonă intensitatea curentului este maximă şi constantă. Potenţialul aplicat în acest caz este mult mai mare decât cel necesar desfăşurării reacţiei electrochimice ($E_{ap} > E_2$). În consecinţă, viteza reacţiei electrochimice este foarte mare (concentraţia speciei electroactive la electrod este practic zero) iar gradientul de concentraţie are o valoare maximă. Acest lucru determină ca viteza procesului de difuzie să fie maximă – acest proces reprezintă etapa determinantă de viteză.

Din punct de vedere analitic polarogramele prezintă două caracteristici:

• Potenţialul de semiundă ($E_{1/2}$; Volţi) – este valoarea potenţialului la care intensitatea curentului electric este egală cu jumătate din valoarea sa maximă. Potenţialul de semiundă depinde de natura speciei electroactive şi de compoziţia soluţiei de electrolit folosită la efectuarea determinărilor experimentale şi redăaspectele de ordin calitativ ale polarogramelor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- Intensitatea curentului limită de difuzie (i_d, μA) sau înălţimea treptei polarografice (h, mm) – este direct proporţională cu concentraţia speciei electroactive din soluţia de analizat şi redă aspectele cantitative ale polarogramelor.

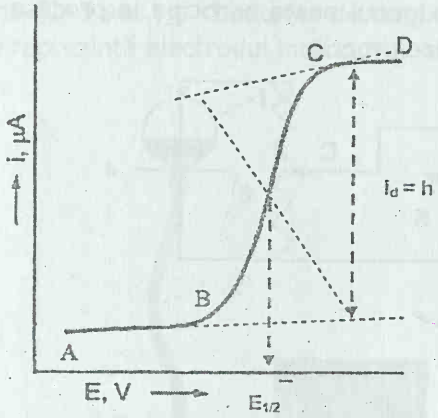


Figura IV.4. Determinarea grafică a potenţialului de semiundă ($E_{1/2}$) şi a înălţimii treptei polarografice (h).

Valorile potenţialului de semiundă ($E_{1/2}$) şi înălţimea treptei polarografice (h) se determină grafic din polarogramele înregistrate experimental folosind metoda tangentelor. Schematic procedura de determinare experimentală a celor două caracteristici ale polarogramelor este prezentată în *figura IV.4*.

IV.4-3. Aparatura utilizată în polarografie

Aparatele utilizate pentru înregistrarea polarogramelor se numesc polarografe. În *figura IV.5* este prezentată schema de principiu a unui astfel de aparat. Prin deplasarea cursorului C, de-a lungul rezistenţei calibrate (8), potenţialul aplicat, măsurat cu ajutorul voltmetrului (5), creşte uniform. La fiecare potenţial aplicat se măsoară intensitatea curentului ce străbate celula polarografică, cu ajutorul galvanometrului (6). Aparatul este prevăzut cu un dispozitiv de înregistrare automată a curbelor polarografice. Acest dispozitiv are o peniţă inscriptoare, care se deplasează perpendicular pe direcţia de mişcare a hârtiei şi cu ajutorul căreia se înegistrează polarogramele.

Celula polarografică (7) este un vas de sticlă cu două compartimente (care comunică între ele) în care se introduce soluţia de bază şi cei trei electrozi: electrodul indicator, electrodul de referinţă şi electrodul auxiliar.

(i) **Soluţia de bază** – conţine pe lângă specia de analizat şi un electrolit indiferent într-o concentraţie mult mai mare, astfel încât deplasarea speciei de analizat prin migrare să fie eliminată. Tot în soluţia de bază se mai pot

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

adăuga soluţii tampon, agenţi de complexare, substanţe tensioactive etc., care pot influenţa speciaţia ionului de analizat, dar şi substanţe pentru eliminarea oxigenului dizolvat din soluţie (de exemplu: sulfit de sodiu). Eliminarea oxigenului dizolvat din soluţiile supuse analizei polarografice este necesară deoarece în anumite condiţii oxigenul poate participa la procese de electrod şi poate genera unde polarografice proprii.

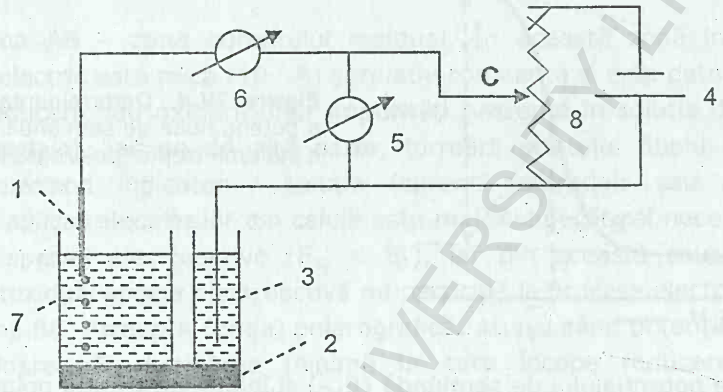


Figura IV. 5. Reprezentarea schematică a unui polarograf. (1) electrod indicator (electrodul picător de mercur); (2) electrod de referinţă (stratul de mercur de la baza celulei); (3) electrodul auxiliar (contraelectrodul); (4) sursa de curent continuu; (5) voltmetru; (6) galvanometru; (7) celula polarografică; (8) rezistenţă calibrată.

În analiza polarografică soluţia de bază îndeplineşte următoarele funcţii:

- asigură conductibilitatea electrică a soluţiei de analizat;
- determină starea ionului de analizat (ion simplu, hidratat, specie complexă etc.);
- minimalizează transportul speciei electroactive prin migrare, asigurând transportul acesteia numai prin difuzie;
- determină domeniul de potenţial utilizabil al electrodului indicator;
- determină valoarea potenţialului de semiundă a analitului [*tabelul IV.2*];
- asigură o viscozitate optimă pentru soluţia de analizat.

Tabelul IV.2. Valorile potenţialelor de semiundă corespunzătoare ionilor de Zn^{2+} în diferite soluţii de bază (electrod indicator: electrod picător de mercur).

Soluţia de bază	$E_{1/2}$, V	Soluţia de bază	$E_{1/2}$, V
$NH_4OH + NH_4Cl$	- 1,33	CH_3COOH, 0,4 M	- 1,07
NaOH, 1 N	- 1,49	KCN, 1 M	- 1,10
HCl, 4 M	- 0,66	KCl, 1 M	- 1,02

(ii) Electrodul picător de mercur (1) – este un microelectrod utilizat ca electrod indicator (sau electrod de lucru) şi care este alcătuit dintr-o

capilară de sticlă (diametrul interior de 0,05–0,1 mm şi lungimea de 5–20 cm), legată prin intermediul unui tub de cauciuc la un rezervor de sticlă care conţine mercur [*figura IV.6*] şi care este plasat la o înălţime reglabilă de câţiva zeci de cm. Datorită presiunii create de coloana de mercur, la intervale scurte (2–5 sec.) şi constante de timp se desprind succesiv picături de mercur care reprezintă electrodul indicator al celulei polarografice.

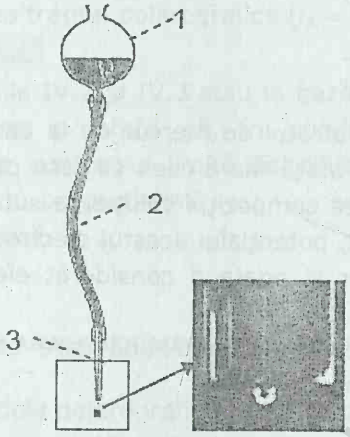


Figura IV.6. Electrodul picător de mercur. (1) rezervor de sticlă cu mercur; (2) tub de cauciuc; (3) capilară de sticlă.

Deşi este recunoscut faptul că mercurul este un element chimic cu o toxicitate deosebit de mare, electrodul picător de mercur este utilizat în determinările polarografice datorită următoarelor avantaje:

- are o suprafaţă mică, deci este uşor polarizabil, domeniul de polarizabilitate al electrodului fiind cuprins între (-2,7)÷(+ 0,3) Volţi (în soluţii apoase şi în absenţa oxigenului);
- suprafaţa picăturii de mercur se reface continuu, prin urmare se elimină riscul contaminării electrodului şi este asigurată reproductibilitatea rezultatelor;
- curentul de electroliză este foarte mic (de ordinul μA), în consecinţă cantitatea de substanţă consumată în timpul înregistrării unei polarograme este foarte mică, deci se pot face mai multe determinări în aceiaşi soluţie;
- mercurul este practic inert din punct de vedere chimic; nu pot apărea reacţii secundare nedorite;
- supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur permite folosirea acestuia în domeniul potenţialelor negative.

Principalul dezavataj al utilizării electrodului picător de mercur în determinările polarografice îl constitue faptul că, datorită picurării, curbele polarografice obţinute nu sunt continue [*figura IV.7*]) ci sunt alcătuite dintr-o succesiune de oscilaţii simetrice.

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" UNIVERSITY LIBRARY

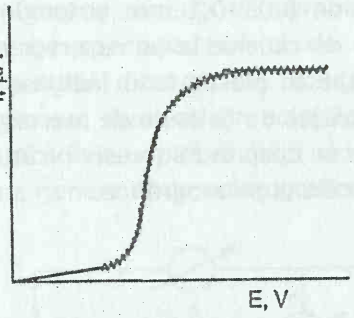


Figura IV.7. Forma experimentală a unei polarograme.

(iii) **Electrodul de referinţă** (2), stratul de mercur de la baza celulei polarografice – acest electrod are o suprafaţă mare ceea ce face ca efectele proceselor de electroliză să nu influenţeze compoziţia soluţiei la suprafaţa sa şi, deci, să nu se polarizeze. Prin urmare, potenţialul acestui electrod rămâne practic constant în timpul determinărilor şi poate fi considerat electrod de referinţă.

(iv) **Contraelectrodul** (3) – este un fir de platină care conectează electrodul de referinţă la sursa de tensiune.

IV.4-4. LEGEA CANTITATIVĂ A POLAROGRAFIEI

În regim cvasi-staţionar de difuzie (soluţie neagitată) şi într-un exces de electrolit indiferent, se poate considera că deplasarea speciei de analizat se realizează predominant prin difuzie. Prin urmare, curentul de electroliză care străbate celula polarografică este determinat de viteza reacţiei electrochimice şi de viteza procesului de difuzie. În aceste condiţii, valoarea curentului limită de difuzie este dată de ecuaţia lui Ilkovic:

$$i_d = 607.n.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.C \qquad \text{(IV.1)}$$

în care: i_d – intensitatea curentului limită de difuzie (μA); n – numărul de electroni schimbaţi în reacţia electrochimică; D – coeficientul de difuzie a speciei electroactive (cm^2/s); m – viteza de curgere a picăturilor de mercur (mg/s); t – timpul de picurare (s); C – concentraţia speciei electroactive (mmol/L).

Se poate observa că pentru un electrod picător de mercur dat, mărimile „m" şi „t" sunt constant, iar produsul lor este de asemenea constant şi se numeşte constanta capilarei (K_c).

Pe de altă parte, pentru o specie electroactivă dată, produsul dintre 607, n şi D (direct corelat cu difuzia speciei electroactive) este constant şi poartă

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

numele de constanta de difuzie (K_d). În aceste condiţii, ecuaţia lui Ilkovic poate fi rescrisă sub forma:

$$i_d = K_d.K_c.C = K.C \qquad \text{(IV.2)}$$

în care: K – constantă care depinde atât de caracteristicile electrodului picător de mercur, cât şi de natura speciei electroactive.

Ţinând cont că intensitatea curentului limită de difuzie poate fi corelată cu înălţimea treptei polarografice ($i_d = h$), ecuaţia IV.2) devine:

$$h = K.C \qquad \text{(IV.3)}$$

Relaţiile IV.2 şi IV.3 stau la baza determinărilor cantitative prin metode polarografice şi arată că, în condiţii experimentale riguros controlate, intensitatea curentului limită de difuzie (sau înălţime treptei polarografice) este direct proporţională cu concentraţia speciei implicate în reacţia electrochimică.

IV.4-5. APLICAŢII ANALITICE ALE METODELOR POLAROGRAFICE

Metodele polarografice pot fi utilizate atât pentru analiza calitativă, cât şi pentru analiza cantitativă a speciilor ionice sau moleculare din soluţii apoase.

Analiza calitativă – se realizează prin compararea valorilor potenţialelor de semiundă ($E_{1/2}$) determinare experimental din curbele polarografice cu valorile tabelate, obţinute în aceiaşi soluţie de bază. În *tabelul IV.3* sunt prezentate câteva valori ale potenţialelor de semiundă pentru unii ioni metalici.

Tabelul IV.3. Valorile potenţialelor de semiundă utilizate pentru determinarea polarografică a unor ioni metalici.

Ion metalic	Compoziţia soluţiei de bază	Nr. electroni	$E_{1/2}$, V
Ca^{2+}	Soluţie săruri tetrametiamoniu	2	- 2,22
Cd^{2+}	HCl; 0,1 N	2	- 0,60
Cu^{+}	Tampon amoniacal	1	- 0,54
Cu^{2+}	H_2SO_4; 0,5 M + 0,01 g gel	2	0,00
Fe^{3+}	Citrat de sodiu; 0,5 M	3	- 1,30
Pb^{2+}	KCl; 1 M	2	- 0,43
O_2	Soluţie tampon pH = 1 - 10	1	- 0,05
Ni^{2+}	$HClO_4$ (pH=0 – 2) + KCl; 1 N	2	- 1,10
Zn^{2+}	Tampon amoniacal; pH = 10	2	- 1,33

Analiza cantitativă – are la bază dependenţa liniară dintre înălţimea treptei polarografice (h, mm) care se măsoară experimental şi concentraţia speciei de analizat (C, mmol/L), dată de ecuaţia lui Ilkovic (ecuaţiile IV.2 şi IV.3).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru determinarea concentraţiei speciei de analizat din determinări polarografice se pot utiliza: metoda comparaţie simple, metoda curbei de etalonare sau metoda adaosului. Indiferent de varianta aleasă, aceste metode presupun compararea soluţiei de analizat cu una sau mai multe soluţii etalon (care au o concentraţie bine cunoscută a speciei de analizat).

Atât soluţia de analizat, cât şi soluţiile etalon se prepară în aceleaşi condiţii experimentale, folosind aceeaşi soluţie de bază. Pentru fiecare soluţie în parte se înregistrează curba polarografică (într-un interval de potenţial bine stabilit) şi se măsoară înălţime treptei polarografice. Cu ajutorul acestor valori experimentale se determină concentraţia speciei electroactive din soluţia de analizat, fie prin calcul (cazul metodei comparaţiei simple şi metodei adaosului), fie prin interpolare liniară grafică (atunci când este folosită metoda curbei de etalonare).

Prin metodele polarografice pot fi determinate specii chimice de natură anorganică (ioni metalici sau anioni), dar şi molecule organice care au grupări funcţionale care pot participa la reacţii electrochimice. Domeniul optim de concentraţie pentru determinările polarografice este cuprins între $5 \cdot 10^{-3}$ şi $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, iar precizia metodei este de ± (2–4) %.

Există şi câteva neajunsuri ale utilizării metodelor polarografice în analiza cantitativă. Prin măsurarea continuă a curentului electric în timpul creşterii şi dezvoltării picăturii de mercur (electrodul indicator) apare o contribuţie semnificativă a curentului capacitiv, care nu depinde de concentraţia speciei de analizat ci de natura soluţiei de bază. Din punct de vedere cantitativ, curentul care prezintă interes este curentul faradaic, obţinut în urma reducereii electrochimice a speciei de analizat. Contribuţia importantă a curentului capacitiv la valoarea totală a curentului electric măsurat face ca raportul semnal / zgomot să fie destul de mic şi, în consecinţă, să nu poată fi determinate concentraţii mai mici de 10^{-5}–10^{-6} mol/L. Pentru o mai bună observare a curentului faradaic, separat de curentul capacitiv, au fost introduse o serie de tehnici polarografice avansate.

IV.4-6. Tehnici polarografice avansate

Tehnicile polarografice avansate au fost dezvoltate pentru a permite măsurarea diferenţiată a curentului faradaic (de electroliză) faţă de curentul capacitiv, ştiut fiind faptul că la analiza cantitativă concentraţia speciei de analizat este corelată cu intensitatea curentului faradaic şi nu cu a celui capacitiv. În comparaţie cu metodele polarografice clasice, tehnicile

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

polarografice avansate prezintă o serie de avantaje: creşterea rapidităţii, selectivităţii, dar mai ales a sensibilităţii determinărilor. Aceste avantaje sunt determinate în principal de reducerea, sau chiar eliminarea componentei capacitive a curentului măsurat, chiar dacă şi în cazul lor se utilizează ca electrod indicator un electrod picător de mercur, cu timp de picurare controlat. Câteva dintre cele mai importante tehnici polarografice avansate vor fi descrise în continuare.

Polarografia normală cu pulsuri – realizează o minimalizare a componentei capacitive a curentului de electroliză măsurat. În cazul acestei tehnici, potenţialul picăturii de mercur (electrodul indicator) este menţinut la valoarea sa iniţială în cea mai mare parte a vieţii picăturii de mercur, iar spre sfârşitul vieţii acesteia se aplică un puls de potenţial [*figura IV.8*]. Durata unui puls este de 50–100 ms, iar intensitatea curentului de electroliză se măsoară spre sfârşitul duratei pulsului. În plus, înălţimea pulsurilor succesive creşte lent.

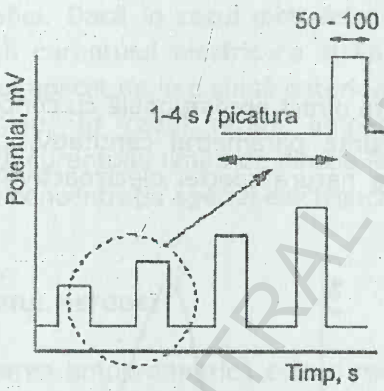


Figura IV.8. Schema de măsurarea intermitentă a curentului în polarografia normală cu pulsuri.

Astfel, când picătura de mercur se desprinde de capilară, la intervale determinate de timp, potenţialul revine automat la valoarea iniţială, în vederea începerii unui nou ciclu. Polarograma în acest caz, obţinută prin măsurarea curentului de electroliză doar spre sfârşitul pulsului de potenţial când curentul faradaic are contribuţia predominantă, are strict o formă de „*S*", fără a mai fi evidente acele oscilaţii simetrice. Utilizarea polarografiei normale cu pulsuri a permis o creştere a sensibiltăţii metodei de până la trei ori, şi atingerea unei limite de detecţie de 10^{-8} – 10^{-7} mol/L.

Polarografia cu undă pătratică – numită şi polarografia diferenţială cu pulsuri, este o altă tehnică polarografică avansată care constă în efectuarea pentru fiecare puls de potenţial, a două măsurători: una înainte de aplicarea pulsului şi a doua în timpul aplicării acestuia, chiar înaintea desprinderii picăturii de mercur. În acest caz, pulsurile de potenţial, de

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

înălţime constantă (fiecare puls având 50 mV), se suprapun peste un potenţial care creşte liniar sau în trepte [*figura IV.9*]. Curentul astfel măsurat reprezintă diferenţa dintre curentul obţinut la sfârşit şi cel dinaintea pulsului de potenţial. Aceste valori sunt mai puţin afectate de zgomotul de fond, iar prin reprezentarea lor în funcţie de valoarea medie a potenţialului se obţine polarograma [*figura IV.10*], care are forma unui pic, şi care reprezintă diferenţiala undei polarografice în formă de „S".

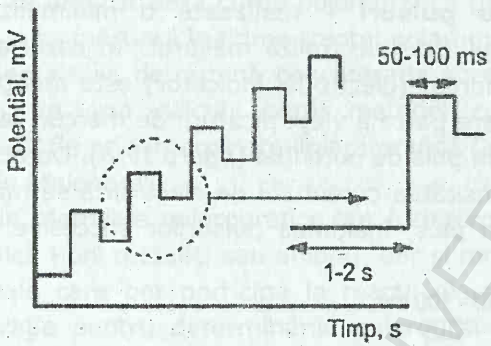


Figura IV.9. Variaţia potenţialului în cazul polarografiei cu undă pătratică.

Înălţimea picurilor polarografice este direct proporţională cu concentraţia speciei de analizat din probă şi reprezintă parametrul cantitativ, pe când maximul picului polarografic depinde de natura speciei electroactive şi este parametrul calitativ.

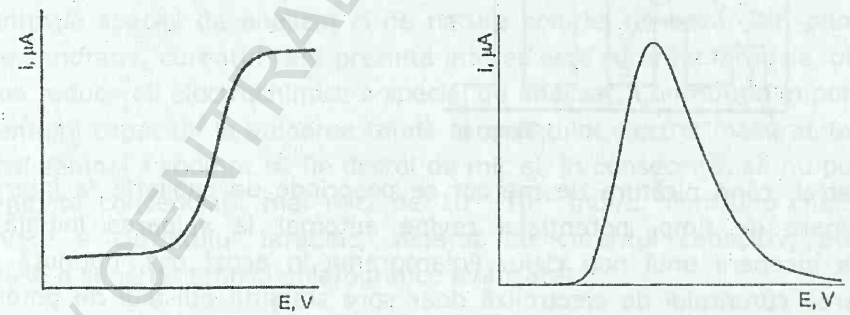


Figura IV.10. Aliura polarogramelor obţinute în polarografia normală (**a**) şi în polarografia de undă pătratică (**b**).

În cazul polarografiei cu undă pătratică limita de detecţie poate ajunge şi până la 10^{-9}–10^{-8} mol/L, datorită separării mult mai bune a curenţilor capacitivi de cei faradaici.

Metode polarografice în curent alternativ – în funcţie de modul în care se face înregistrarea undei polarografice, aceste metode pot fi împărţite în două categorii:

BCU MSU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• Metode la potenţial controlat – când electrodului indicator (electrodul picător de mercur) i se aplică o tensiune continuă (care creşte liniar) modulată cu o tensiune alternativă (care are o frecvenţă mai mare decât frecvenţa de picurare a electrodului indicator), iar parametrul măsurat este intensitatea curentului de electroliză.

• Metode la curent controlat – aici prin celula polarografică, cuplată în serie cu o impedanţă mare, este forţat să circule un curent alternativ cu o frecvenţă mare şi de intensitate controlată. Parametrul măsurat este potenţialul rezultat al celulei electrochimice.

IV.5.
Titrarea amperometrică

Titrarea amperometrică este considerată ca fiind varianta indirectă a polarografiei. Dacă în cazul metodelor polarografice se studiază dependenţa intensităţii curentului electric ce străbate celula polarografică în funcţie de potenţialul aplicat de la o sursă exterioară pentru o concentraţie dată a speciei electroactive, în cazul titrării amperometrice se urmăreşte dependenţa intensităţii curentului limită de difuzie în funcţie de volumul de titrant adăugat (adică de concentraţia speciei electroactive), la potenţial constant.

IV.5-1.
Principiul metodei

Titrarea amperometrică este o metodă de analiză cantitativă în care se măsoară variaţia curentului limită de difuzie (i_d, μA) a speciei care se reduce sau se oxidează pe un electrod polarizabil, menţinut la o valoarea constantă de potenţial, în funcţie de volumul de titrant adăugat. Prin reprezentarea grafică a dependenţei curentului limită de difuzie în funcţie de volumul de titrant adăugat se obţine curba de titrare amperometrică, care permite evaluarea punctului de echivalenţă, cu ajutorul căruia se calculează concentraţia speciei de analizat (uilizând legea echivalenţilor).

Ca şi în cazul determinărilor polarografice, şi la titrările amperometrice este necesar ca:

• să existe cel puţin un electrod uşor polarizabil – electrodul indicator;

• determinările experimentale să fie realizat în regim cvasi-staţionar de difuzie (adică în prezenţa unui electrolit indiferent în concentraţie mare care să minimalizeze migrarea speciei electroactive şi la convecţie constantă)

BUMS - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În aceste condiţii intensitatea curentului limită de difuzie este direct proporţională cu concentraţia speciei de analizat:

$$i_d = k.C \qquad \text{(IV.4)}$$

în care: i_d – intensitatea curentului limită de difuzie; k – constantă de proporţionalitate; C – concentraţia speciei de analizat.

Ca urmare, dacă peste soluţia ce conţine specia de analizat se adaugă volume mici şi exact măsurate de titrant, şi se măsoară curentul limită de difuzie după fiecare adăugare, în condiţii experimentale bine stabilite (potenţial constant al electrodului indicator şi regim cvasi-staţionar de difuzie) se obţine curba de titrare amperometrică [*figura IV.11*].

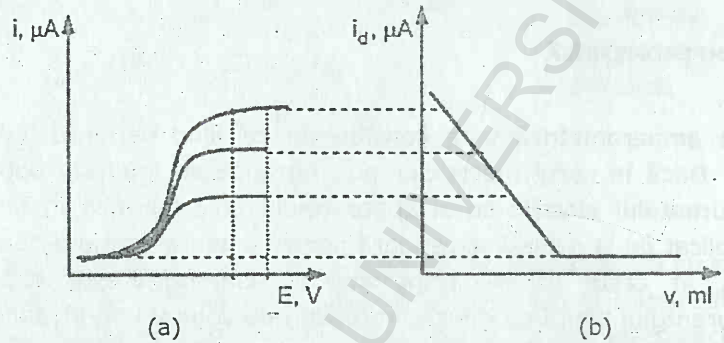


Figura IV.11. Ilustrarea modalităţii de obţinere a unei curbe de titrare amperometrică (a) polarogramă; (b) curba de titrare amperometrică.

Întotdeauna pentru obţinerea unei curbe de titrare amperometrice trebuie îndeplinite următoarele condiţii:

- Cel puţin unul dintre electrozii care alcătuiesc celula amperometrică să fie uşor polarizabil – electrodul indicator.
- Potenţialul electrodului polarizabil să fie menţinut constant pe tot parcursul titrării, şi la o valoare mai mare cu 0,2–0,3 Volţi decât potenţialul de semiundă a speciei electroactive. Din acest motiv pentru alegerea potenţialului de lucru se înregistrează polarograma speciei de analizat în aceleaşi condiţii experimentale în care se face titrarea, iar valoarea acestuia se alege de pe palierul de difuzie - zona haşurată din *figura IV.12*.
- Cel puţin una dintre speciile participante la reacţia de titrare să se reducă sau să se oxideze pe suprafaţa electrodului polarizabil (adică să fie activă polarografic[O.IV-3]).
- Reacţia electrochimică de la suprafaţa electrodului polarizabil să decurgă în regim cvasi-staţionar de difuzie.
- Reacţia chimică care stă la baza titrării amperometrice să decurgă total şi cu viteză mare.

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În principiu, titrările amperometrice pot fi realizate în două moduri, care diferă între ele prin tipul de electrozi utilizaţi. Astfel, se poate lucra cu:

• Un electrod indicator şi un electrod de referinţă – **titrarea amperometrică**. Deoarece electrodul de referinţă are un potenţial fix, pentru efectuarea determinărilor experimentale este necesară menţinerea electrodului indicator la un potenţial constant. Curbele de titrare obţinute în acest caz sunt alcătuite din două segmente de dreaptă, care formează un unghi a cărui vârf indică punctul de elchivalenţă.

O.IV-3. Atunci când niciunul dintre participanţii la reacţia de titrare nu este activ polarografic, se introduce în soluţie o altă substanţă care este activă polarografic şi care se numeşte indicator polarografic – aceasta are rolul de reacţiona cu titrantul după punctul de echivalenţă

• Doi electrozi indicatori – **titrarea biamperometrică**. În acest caz cei doi electrozi sunt identici din punct de vedere fizic şi chimic, şi sunt străbătuţi de acelaşi curent electric. În timpul reacţiei de titrare unul dintre electrozi va funcţiona ca anod, iar celălalt va reprezenta catodul celulei electrochimice. Curbele de titrare obţinute sunt alcătuite din două segmente, care nu sunt neaparat liniare, dar a căror intersecţie permite determinarea punctului de echivalenţă. Deşi titrările biamperometrice sunt mai avantajoase, deoarece nu necesită utilizarea unui electrod de referinţă, titrările amperometrice sunt mai frecvent întâlnite în practica analitică datorită uşurinţei de interpretare şi prelucrare a curbelor de titrare obţinute.

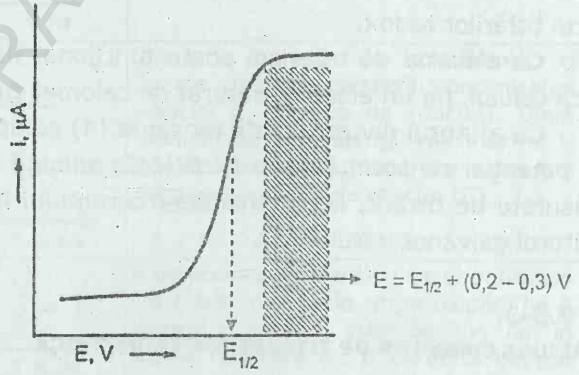


Figura IV.12. Alegerea potenţialului de lucru în titrarea amperometrică.

IV.5-2. APARATURA UTILIZATĂ ÎN TITRAREA AMPEROMETRICĂ

În *figura IV.13* este prezentată schema de principiu a unei instalaţii de laborator utilizată pentru titrarea amperometrică. Celula amperometrică (1), în care se introduce soluţia de analizat şi electrolitul indiferent (pentru a

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

minimaliza migrarea), conţine cei doi electrozi: electrodul indicator (2) – electrodul polarizabil şi electrodul de referinţă (3) – electrod nepolarizabil, cu suprafaţă mare.

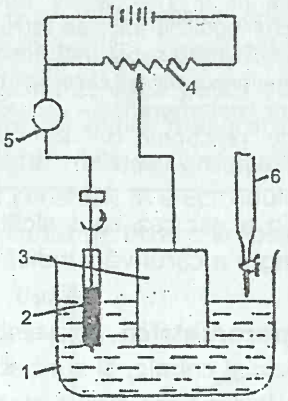


Figura IV.13. Instalaţia de titrare amperometrică. (1) celula de titrare; (2) electrod indicator; (3) electrod de referinţă; (4) divizor de tensiune; (5) galvanometru cu oglindă; (6) biuretă.

Electrozii indicatori utilizaţi în titrarea amperometrică pot fi:

- electrodul picător de mercur – pentru domeniul de potenţial cuprins între (+0,4)÷(-2,7) Volţi şi este frecvent folosit în cazul reacţiilor de precipitare sau a celor cu formare de combinaţii complexe;
- electrodul de platină rotitor – pentru determinarea ionilor care se oxidează la valori ale potenţialului mai mari de + 0,4 Volţi (acolo unde electrodul picător de mercur nu poate fi utilizat) şi este folosit frecvent în cazul titrărilor redox.

Ca electrod de referinţă poate funcţiona, fie un strat de mercur aflat la baza celului, fie un electrod saturat de calomel cu suprafaţă mare.

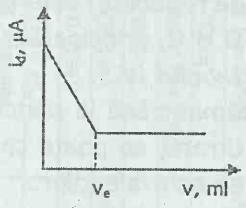
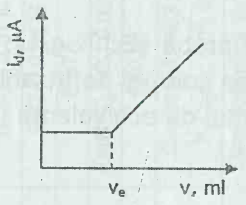
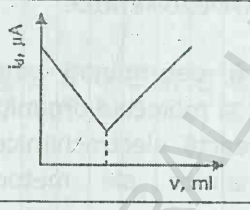
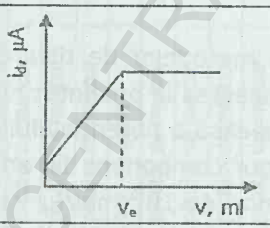
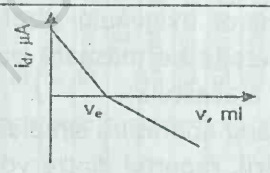
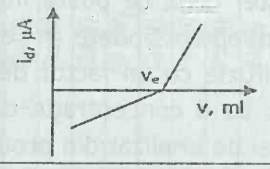
Cu ajutorul divizorului de tensiune (4) se aplică electrodului indicator (2) un potenţial constant [*figura IV.13*]. Se adaugă din biureta (6) volume exact măsurate de titrant, iar intensitatea curentului limită de difuzie se citeşte cu ajutorul galvanometrului (5).

IV.5-3. Aliura curbelor de titrare amperometrică

În titrarea amperometrică poate fi utilizată orice reacţie de titrare care îndeplineşte condiţia ca cel puţin una din speciile implicate în reacţie să fie electroactivă (să se oxideze sau să se reducă pe electrodul polarizabil). Datorită faptului că între intensitatea curentului limită de difuzie (i_d) şi concentraţia speciei de analizat există o dependenţă liniară, curbele de titrare amperometrică sunt alcătuite din două porţiuni de dreaptă care descriu

comportarea sistemului înante şi după punctul de echivalenţă. Punctul de intersecţie a celor două segmente corespunde punctului de echivalenţă.

Tabelul IV.5. Aliura curbelor de titrare amperometrică.

Specia electroactivă	Aliura curbei de titrare	Observaţii
A (titratul)		Până la punctul de echivalenţă, intensitatea curentului limită de difuzie (i_d) scade datorită scăderii concentraţiei speciei A. După punctul de echivalenţă rămâne constantă (întreaga cantitate de specie A a fost titrată).
B (titrantul)		Până la punctul de echivalenţă, i_d rămâne constant, deoarece titrantul (B) adăugat se consumă în reacţia de titrare. După punctul de echivalenţă valoarea lui i_d creşte datorită excesului de specie B.
A şi B (titratul şi titrantul)		Până la punctul de echivalenţă, i_d scade datorită consumării speciei A (titratul). După punctul de echivalenţă valoarea lui i_d creşte datorită excesului de specie B.
C (produsul de reacţie)		Până la punctul de echivalenţă, i_d creşte datorită creşterii concentraţiei speciei C (produs de reacţie). După punctul de echivalenţă valoarea lui i_d rămâne constantă, deoarece nu se mai formează produs de reacţie (C).
A – se oxidează B – se reduce		Comportare similară cu cazul al treilea, cu menţiunea că în urma oxidării lui A curentul obţinut este pozitiv, iar în urma reducerii lui B curentul obţinut este negativ.
A – se reduce B – se oxidează		Comportare similară cu cazul al treilea, cu menţiunea că în urma oxidării lui A curentul obţinut este negativ, iar în urma reducerii lui B curentul obţinut este pozitiv.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aliura curbelor de titrare amperometrică depinde de rolul pe care specia de analizat îl are în reacţia de titrare (titrat, titrant sau produs de reacţie), şi de natura proceselor electrochimice (de oxidare sau de reducere) la care aceasta participă, la valoarea de potenţial stabilită pentru electrodul polarizabil. Prin convenţie, în amperometrie, curentul anodic (de oxidare) este întotdeauna pozitiv, iar curentul catodic (de reducere) este negativ.

Considerând reacţia de titrare: A + B → C, principalele tipuri de curbe de titrare amperometrică sunt prezentate în *tabelul IV.5*.

Cu ajutorul volumul de titrant consumat până la punctul de echivalenţă (v_e, mL) determinat grafic din curba de titrare, se poate calcula concentraţia speciei de analizat din probă, folosind legea echivalenţilor:

$$N_{pb}.V_{pb} = N_t.V_e \qquad \text{(IV.5)}$$

în care: N_{pb} – concentraţia analitului din probă [Echiv.g/L]; v_{pb} – volumul de probă luat în lucru [mL]; N_t – concentraţia soluţiei de titrant [Echiv.g/L]; v_e – volumul de titrant consumat până la punctul de echivalenţă [mL].

IV.5-4. APLICAŢIILE ANALITICE ALE TITRĂRILOR AMPEROMETRICE

Prin titrare amperometrică pot fi determinaţi cantitativ, atât ioni anorganici (ioni metalici sau anioni), cât şi molecule organice care au grupări funcţionale capabile de a participa la reacţii electrochimice. În *tabelul IV.6* sunt prezentate câteva aplicaţii analitice ale metodelor de titrare amperometrică.

Numeroasele aplicaţii analitice ale metodelor de titrare amperometrică sunt determinate de avantajele pe care acestea le prezintă:

- selectivitate înaltă – la valoarea aleasă a potenţialului de lucru, reacţia electrochimică poate fi specifică unui singur component din amestec;
- limita de detecţie poate atinge valori de 10^{-6} mol/L;
- nu este neaparat necesară eliminarea oxigenului dizolvat şi maximelor polarografice, deoarece prin această metodă se măsoară variaţia curentului limită de difuzie, şi nu valoarea absolută a acestuia;
- titrarea se realizează rapid, utilizând aparatură simplă.

Cu toate acestea pe parcursul titrării, raportul dintre volumul soluţiei de titrat şi volumul soluţiei de titrant creşte, ceea ce poate îngreuna stabilirea punctului de echivalenţă. Acest inconvenient poate fi eliminat fie prin corectarea valorii curentului limită de difuzie cu un factor de diluţie adecvat, fie prin utilizarea unor soluţii de titrant cu o concentraţie de 10–20 ori mai mare decât concentraţia titratului (speciei de analizat din probă).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IV. 6. Unele aplicaţii analitice al metodelor de titrare amperometrică.

Specia de analizat	*Electrod indicator*	*Potenţial de lucru, V*	*Titrant*	*Mediul de titrare*
Ba(II)	Electrod picător de mercur	- 2,00	Li_2SO_4, 0,01 M	Amestec apă şi etanol
Ca(II)	Electrod picător de mercur	- 1,70	EDTA; 0,05 M	KOH 0,2 M + KCl 0,08 M
Cd(II)	Electrod picător de mercur	- 0,70	EDTA	KNO_3; 0,01 – 0,1 M
Cr (IV)	Electrod de grafit	- 1,0	$Fe(NH_4)_2SO_4$; 0,001 M	H_2SO_4; 0,5 M
Cu(II)	Electrod picător de mercur	- 0,18	EDTA	KNO_3; 0,1 M
Fe(III)	Electrod picător de mercur	- 0,50	Cupferonă; 0,03 M	Citrat sau tartrat 0,05 M; pH=3-4
Pb(II)	Electrod picător de mercur	- 1,00	$K_2Cr_2O_7$; 0,05 M	KNO_3; 0,01 M
Ni(II)	Electrod picător de mercur	- 1,85	Dimetilglioximă; 0,1 M	NH_4Cl; 0,1 M + HCl; 0,5M
Cl^-	Electrod de platină rotitor	+ 0,5	$AgNO_3$; 0,001 – 0,5 M	Acetonă sau HNO_3; 0,8 M
Br^-	Electrod de platină rotitor	+ 0,05	$AgNO_3$; 0,05 M	Acetonă sau HNO_3; 0,8 M
I^-	Electrod de platină rotitor	+ 0,65	KIO_3; 0,002 M	H_2SO_4; 1 M
SO_4^{2-}	Electrod picător de mercur	- 1,20	$Pb(NO_3)_2$; 0,01-0,1 M	Etanol; 20-30 %
SCN^-	Electrod de platină rotitor	+ 0,20	$Ca(ClO)_2$; 0,05 M	KBr; 0,2 M + $NaHCO_3$; 0,16 M
Amine	Electrod de platină rotitor	+ 0,40	$Ca(ClO)_2$; 0,5 M	1, 4-dioxan; 20 %, HCl; 1 M
Cisteină	Electrod de platină rotitor	- 0,40	Cu(II); 0,05 M	NH_3; 0,05 M + Na_2SO_3; 0,15 M
Acid p-aminosalicilic	Electrod de platină rotitor	+ 0,20	$KBrO_3$; 0,02 M	KBr; 0,05M + Acid acetic+HCl; 1M

EDTA – acidul etilendiaminotetraacetic (complexon III).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.6.
ALTE METODE VOLTAMETRICE

Pe lângă metodele polarografice şi cele de titrare amperometrică, în studiile analitice pot fi folosite şi alte metode voltametrice, atât pentru determinări cantitative, cât şi pentru studiul detaliat a unor echilibre şi procese care au loc în soluţie. Voltametria ciclică şi voltametria de redizolvare anodică (stripping voltammetry), sunt doar două exemple de metode voltametrice ce pot fi menţionate din acest punct de vedere.

IV.6-1.
VOLTAMETRIA CICLICĂ

Voltametria ciclică este o metodă deosebit de utilă pentru studiul speciilor electroactive sau al suprafeţei unui electrod, deoarece permite observarea proprietăţilor redox ale acestora într-un timp foarte scurt şi pe un domeniu mare de potenţial. În cadrul acestei metode voltametrice, electrodului de lucru i se aplică un potenţial care variază liniar şi periodic (este baleat), între două valori fixate, cu o viteză cunoscută, iar determinările voltametrice se realizează în prezenţa unui electrolit indiferent (în concentraţie mare) care să minimalizeze migrarea speciei analizate şi în absenţa convecţiei (în soluţii neagitate). Aceste condiţii experimentale asigură un regim staţionar de difuzie, de aceea voltametria ciclică face parte din categoria metodelor voltametrice în soluţie staţionară. Reprezentarea grafică a variaţiei potenţialului în timp, în cazul voltametriei ciclice este ilustrată în *figura IV.14*.

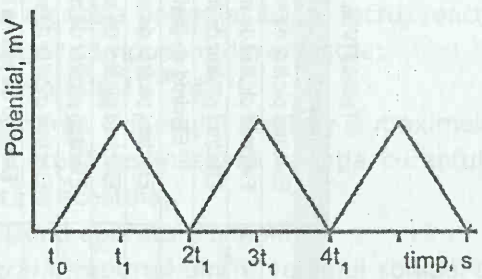


Figura IV.14. Variaţia în timp a potenţialului în voltametria ciclică.

Durate unei astfel de unde triunghiulare poate fi de ordinul secundelor sau a zecilor de secundă, iar intervalul de potenţial în care se realizează baleajul poate fi mai îngust sau foarte larg (de exemplu: pentru întreg domeniul de potenţial în care poate fi utilizat un anumit electrod).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Curbele curent–potenţial obţinute în acest caz se numesc voltamograme ciclice şi pot fi înregistrate la aplicarea unui singur ciclu de variaţie a potenţialului ($t_0 \rightarrow 2\ t_1$) sau a unor cicluri multiple ($t_0 \rightarrow 4\ t_1$). Voltamogramele ciclice au o formă similară cu polarogramele, fiind urmate apoi de un curent rezidual şi apoi de curentul rezultat în urma desfăşurării reacţiei electrochimice în sens opus, pe măsură ce potenţialul revine la valoarea iniţială.

Dacă se consideră reacţia redox reversibilă: $ox + n\ e^- \leftrightarrows red$, iar în momentul iniţial în soluţie se găseşte numai forma redusă a cuplului redox (red), voltamograma ciclică care se obţine prin variaţia potenţialului într-un interval dat este prezentată în *figura IV.15*.

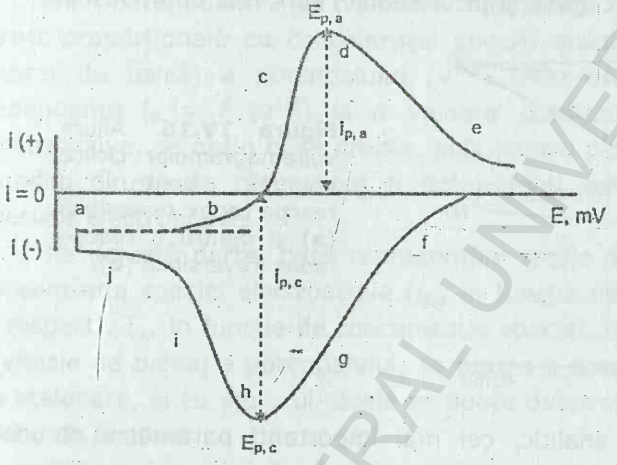


Figura IV.15. Aliura voltamogramei ciclice pentru procese redox reversibile.

Aliura voltamogramei ciclice poate fi explicată astfel: în momentul iniţial (zona „a") concentraţia red la suprafaţa electrodului este egală cu cu cea din masa de soluţie, iar concentraţia speciei „ox" este minimă. Pe măsură ce potenţialul devine din ce în ce mai pozitiv, concentraţia speciei „red" la suprafaţa electrodului scade, iar concentraţia speciei „ox" creşte (zona b–d). Curentul anodic (i_a) creşte rapid (zona b–d), până când concentraţia speciei „red" la suprafaţa electrodului scade la zero, determinând astfel formarea unui pic. Valoarea potenţialului în care [ox] = [red] (punctul „c" din voltamogramă) corespunde potenţialului standard formal al cuplului redox considerat ($E^{0'}$). După punctul „d" (care corespunde maximului picului anodic), deşi valoarea potenţialului creşte continuu, intensitatea curentului electric scade (zona d–e) datorită scăderii drastice a concentraţiei speciei red la suprafaţa electrodului.

La inversarea direcţiei de baleaj, când potenţialul devine suficient de negativ, specia „ox" acumulată la suprafaţa electrodului se reduce, şi generează un curent catodic, care prezintă un maxim în punctul „h". După

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

punctul „h" (care corespunde maximului picului catodic), deşi valoarea potenţialului scade continuu, intensitatea curentului electric scade (zona h-j) datorită scăderii în continuare a concentraţiei speciei „ox" la suprafaţa electrodului.

Atunci când reacţia redox care are loc la suprafaţa electrodului este una ireversibilă, cele două picuri (anodic şi catodic) din voltamogramă nu mai sunt aşa de bine definite, tocmai datorită faptului că la inversarea direcţiei de baleaj, trecerea speciei „red" în specia „ox", nu se mai poate realiza cu uşurinţă. În *figura IV.16* sunt prezentate comparativ voltamogramele ciclice obţinute pentru o reacţie redox reversibilă şi pentru o reacţie redox ireversibilă. Tocmai datorită ireversibilităţii reacţiei redox, în voltamograma ciclică cele două picuri (picul catodic şi picul anodic) sunt mai puţin vizibile.

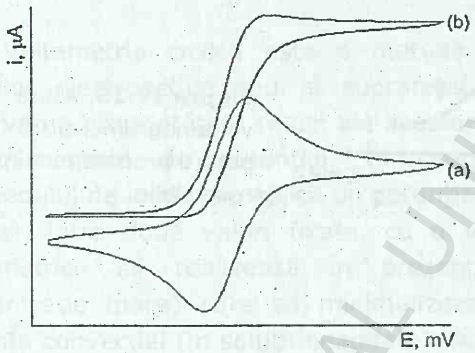


Figura IV.16. Aliura voltamogramelor ciclice obţinute pentru o reacţie redox reversibilă (**a**) şi pentru o reacţie redox ireversibilă (**b**).

Din punct de vedere analitic, cei mai importanţi parametrii ai unei voltamograme ciclice sunt:

• **Potenţialul picului** (E_p): anodic ($E_{p,a}$) şi a picului catodic ($E_{p,c}$) – reprezintă parametrul calitativ al voltamogramei ciclice şi depind de natura speciei ox şi red prezente în sistem. Cu ajutorul valorilor $E_{p,a}$ şi $E_{p,c}$ determinate din voltamogramele ciclice se poate calcula potenţialul standard formal ($E^{0'}$) al cuplului redox implicat în reacţia de la suprafaţa electrodului:

$$E^{0'} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \qquad \text{(IV. 6)}$$

respectiv numărul de electroni (n) implicaţi în reacţia redox de la suprafaţa electrodului:

$$\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0{,}059}{n} \qquad \text{(IV.7)}$$

• **Intensitatea curentului picului** (i_p): anodic ($i_{p,a}$) şi a picului catodic ($i_{p,c}$) – este parametrul cantitativ al voltamogramelor ciclice, care este direct

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

proporţională cu concentraţia speciei red sau ox din soluţie, conform ecuaţiei Randles – Sevcik:

$$i_p = 2{,}69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c \qquad \text{(IV. 8)}$$

în care: n – numărul de electroni implicaţi în reacţia redox; A – suprafaţa electrodului [cm^2]; D – coeficientul de difuzie [cm^2/s]; v – viteza de baleaj a potenţialului [V/s]; c – concentraţia speciei electroactive [mol/cm^3].

Pentru un proces redox reversibil, intensitatea curentului picului anodic trebuie să fie comparabilă cu intensitatea curentului picului catodic, adică raportul $i_{p,a} / i_{p,c} = 1$. Cu cât procesul redox este mai ireversibil, cu atât acest raport are o valoarea mai diferită de unu.

Se poate observa că valoarea intensităţii curentului picului (i_p) este direct proporţională cu concentraţia speciei electroactive (c) şi cu radicalul vitezei de baleaj a potenţialului ($v^{1/2}$). Prin urmare, reprezentând grafic dependenţa $i_p = f(v^{1/2})$ la o valoare constantă a concentraţiei speciei electroactive, se obţin nişte drepte, atât pentru picul anodic, cât şi pentru cel catodic, din panta cărora pot fi determinaţi coeficienţii de difuzie (D) ai speciilor electroactive.

Pe de altă parte, dacă reprezentăm grafic dependenţa i_p în funcţie de concentraţia speciei electroactive ($i_{p,a}$ în funcţie de concentraţia speciei „red" şi respectiv $i_{p,c}$ în funcţie de concentraţia speciei „ox"), la o valoare constantă a vitezie de baleaj a potenţialului, se obţine o dreaptă, care reprezintă curba de etalonare, şi cu ajutorul căreia se poate determina concentraţia speciei din proba de analizat.

Voltametria ciclică oferă posibilitatea de a genera specii chimice în timpul baleajului de potenţial într-un sens, iar apoi de a le determina în timpul baleajului de potenţial în sens contrar, într-un timp foarte scurt (de ordinul câtorva secunde).

IV.6-2.
VOLTAMETRIA DE REDIZOLVARE ANODICĂ (STRIPPING VOLTAMETRY)

Voltametria de redizolvare este o metodă voltametrică care este caracterizată de o selectivitate şi o sensibilitate mare a determinărilor, motiv pentru care în ultimul timp îşi găseşte din ce în ce mai multe aplicaţii în practica analitică.

În principiu, această metodă constă în redizolvarea depozitului obţinut într-o etapă anterioară de electroliză, şi poate fi utilizată pentru determinarea urmelor de ioni metalici din diferite probe de mediu. Pentru efectuarea

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

determinărilor experimentale prin voltametrie de redizolvare se recomandă utilizarea unei celule de electroliză cu trei electrozi: electrod de lucru, de referinţă şi auxiliar, iar în soluţia speciei de analizat este necesară prezenţa unui electrolit indiferent în exces şi de puritate avansată (care să minimalizeze migrarea).

Cel mai frecvent utilizată este voltametria de redizolvare anodică, care constă în următoarele etape:

- Etapa I: concentrarea speciei de analizat din probă prin depunere pe catod – este etapa de preelectroliză, iar depunerea se poate face, fie pe un electrod solid (de dimensiuni mici), fie prin formarea unui amalgam pe suprafaţa unei picături de mercur. Pentru realizarea acestei etape, electrodul de lucru, menţinut la potenţial constant şi cunoscut, este imersat într-o soluţie agitată, timp de 1–30 min. Depunerea speciei de analizat pe suprafaţa electrodului de lucru se face la valori de potenţial suficient de negative, astfel încât să se atingă valoarea curentului limită de difuzie. În urma electrolizei, o fracţiune din specia de analizat electroactivă (de cele mai multe ori ioni metalici) se depune prin electroliză pe electrod, realizându-se astfel concentrarea acestuia.
- Etapa II: etapa de echilibrare – în care agitarea soluţiei este oprită, iar suprafaţa electrodului de lucru nu trebuie supusă nici unui fel de vibraţii. Scopul acestei etape este cel de asigura stabilirea unui echilibru între specia redusă depusă pe suprafaţa electrodului de lucru şi specia oxidată existentă încă în soluţie, şi de a permite omogenizarea stratului de specie de analizat depus pe electrod.
- Etapa III: etapa de redizolvare – în care metalul depus pe electrodul de lucru este redizolvat prin oxidare anodică. Această etapă se realizează în soluţii neagitate, folosind metoda de baleaj liniar, care constă în micşorarea progresivă a diferenţei de potenţial dintre electrodul de lucru şi cel de referinţă. Prin urmare, electrodul de lucru care iniţial a constituit catodul celulei, devine progresiv anodul. În consecinţă, intensitatea curentului electric, aflată iniţial la o valoare mică (aproape de zero) creşte datorită procesului de dizolvare, până la o valoare maximă, după care scade, revenind aproape de valoarea iniţială. Redizolvarea anodică a speciei de analizat este posibilă datorită reversibilităţii reacţiei redox.

Variaţia potenţialului în funcţie de timp în voltametria de redizolvare anodică este prezentată în *figura IV.17*, iar aliura volamogramei obţinute în acest caz este ilustrată în *figura IV.18*.

Tehnica de redizolvare catodică mai puţin folosită, constă în aceleaşi trei etape descrise mai sus, cu deosebirea că în acest caz specia de analizat este

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

concentrată prin depunere la anod, iar redizolvarea se face prin reducere catodică. Voltamogramele astfel obţinute sunt caracterizat prin:

• un parametru calitativ: potenţialul picului (E_p) – care depinde de natura speciei de analizat;

• un parametru cantitativ: înălţimea picului (i_p) – care este direct proporţională cu concentraţia speciei de analizat din soluţie.

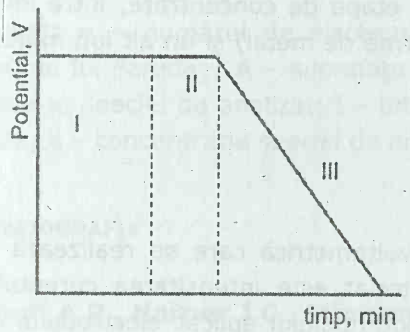


Figura IV.17. Variaţia potenţialului în funcţie de timp la redizolvare anodică.

Principalul avantaj al voltametriei de redizolvare constă în posibilitatea preconcentrării speciei de analizat la electrodul de lucru. Din această cauză, raportul dintre componenta faradaică şi cea capacitivă a curentului înregistrat este mare, ceea ce face ca voltametria de redizolvare să fie considerată cea mai sensibilă metodă voltametrică cunoscută până în prezent.

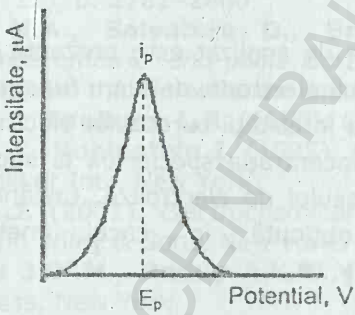


Figura IV.18. Aliura voltamogramei în voltametria de redizolvare.

Totuşi la concentraţii foarte mici ale speciei de analizat (10^{-10} mol/L sau chiar mai mici) componenta capacitivă a curentului măsurat (datorată mai ales impurităţilor din proba analizată) nu mai poate fi neglijată, deoarece curentul faradaic măsurat (care este direct proporţional cu concentraţia speciei de analizat) este de acelaşi ordin de mărime sau chiar mai mic. În aceste condiţii, pentru a reduce interferenţele datorate componentei capacitive a curentului măsurat, în etapa de redizolvare pot fi folosite metode voltametrice mai eficiente, cum sunt: voltametria cu pulsuri, voltametria în curent alternativ etc.

BCU "Al. I. Cuza" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Indiferent de metoda folosită pentru redizolvare, în voltametria de stripping sunt prezente totuşi unele interferenţe datorate:

- formării unor compuşi intermetalici – care determină modificarea potenţialului de redizolvare;
- apariţia, în etapa de redizolvare, a unor maxime (similare cu cele polarografice) care poate fi evitată prin adăugarea unor compuşi tensioactivi;
- prezenţă unor reacţii de schimb în etapa de concentrare, între ionul metalic de analizat (care este depus sub formă de metal) şi un alt ion metalic prezent în soluţie.

IV.6-3. CRONOPOTENŢIOMETRIA

Cronopotenţiometria este o tehnică voltametrică care se realizează în soluţii staţionare, în care parametrul controlat este intensitatea curentului electric, şi în care se urmăreşte variaţia potenţialului aplicat electrodului de lucru în funcţie de timp.

Pentru realizarea determinărilor cronopotenţiometrice se folosesc celule electrochimice care conţin trei electrozi (electrodul de lucru (indicator), de referinţă şi auxiliar), un sistem amperostatic plasat între electrodul de lucru şi cel auxiliar şi un sistem potenţiometric aflat între electrodul de lucru şi electrodul de referinţă.

Astfel, dacă se consideră că în soluţia de analizat este prezentă numai specia ox a unui sistem redox reversibil, şi că electrodul de lucru funcţionează ca şi catod, atunci la o valoare constantă a intesităţii curentului electric care trece prin circuit, şi în soluţii neagitate concentraţia speciei ox la suprafaţa electrodului, scade continuu datorită procesului de electroliză, tinzând spre zero. Aliura curbei potenţial–timp obţinută în cazul metodelor cronopotenţiometrice este redată în figura *IV.19*.

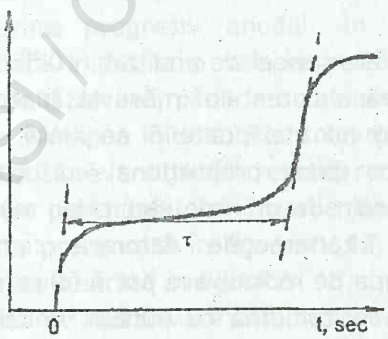


Figura IV.19. Aliura curbei potenţial–timp (cronopotenţiogramă)

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Timpul necesar pentru scăderea concentraţiei speciei de analizat (specia ox în cazul considerat) la zero, denumit timp de tranziţie (τ), se determină grafic din cronopotenţiogramă şi este parametrul cantitativ, dependenţa acestuia de concentraţia speciei de analizat fiind dată de relaţia lui Sand:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2}}{2 \cdot i} \cdot c \qquad \text{(IV.9)}$$

în care: n – numărul de electroni care participă la echilibrul redox; F – numărul lui Faraday; A – suprafaţa electrodului de lucru; D – coeficientul de difuzie al speciei de analizat; i – intensitatea curentului electric care străbate celula; c – concentraţia speciei de analizat.

Bibliografie

Abbott A.P., Harper J.C., Stimsom G. (2002). *Voltammetry in non-aqueous solvents: artefacts arising from slow electrolyte desorption*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 520, p. 6–12.

Anderson J.L., Coury Jr. L.A., Leddy J. (2000). *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. Anal. Chem., 72, p. 4497-4520.

Antropov L. (1977). *Theoretical Electrochemistry*. Mir Publishers, Moscow.

Bakker E., Telting-Diaz M. (2002). *Electrochemical sensors*. Anal. Chem. 74(12), p. 2781–2800.

Baldo M.A., Salvatore D., Bragato C., Mazzocchin G.A. (1999). *Amperometric end-point detection of complexometric titrations with platinum microelectrodes*. Analyst, 124, p. 1059–1063.

Bard A.J., Faulkner L.R. (1985). *Electrochemical methods*. Wiley, New York.

Bard A.J., Rubinstein I. (1995). *Electrochimical Chemistry*, vol. 19. Marcel Dekker Inc., New York.

Bard A.J. (2001). *Electrochemical methods: Fundaments and applications*. John Wiley & Sons, New York.

Bockris J.O'.M., Reddy A.K.N. (1970). *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York.

Bott A.W. (2001). *Characterization of Chemical Reactions Coupled to Electron Transfer Reactions Using Cyclic Voltammetry*. Current Separations, 18, 1, p. 9-16.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

BCU IAŞI POLITEHNICAL UNIVERSITY LIBRARY

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Cammann K. (1977). *Working with Ion-Selective Electrodes*. Springer-Verlag, Berlin.

Charlot G. (1974). *Chimie Analytique Quantitative. I: Méthodes Chimiques et Physico-chimique*. Masson et Cie, Paris.

Conway B.E. (1965). *Theory and Principles of Electrode Processes*. Ronald Press, New York.

Daniele S., Bragato C., Baldo M.A. (2002). *Square wave voltammetry of strong acids at platinum microelectrodes*. Electrochemistry Communications, 4, p. 374–378.

Dăneţ A.F. (1996). *Metode electrochimice de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Delahay P. (1952). *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. Wiley-Interscience, New York.

Dudko O.K., Szabo A., Ketter J., Wightman M. (2006). *Analytic theory of the current at inlaid planar ultramicroelectrodes: Comparison with experiments on elliptic disks*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 586, p. 18–22.

Evans C.J., Nicholson G.P. (2005). *A self-assembled electrochemical sensor for uranium*. Sensors and Actuators B, 105, p. 204–207.

Fatouros N., Krulic D., Garay F. (2002). *Reverse scans in square wave voltammetry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 520, p. 1–5.

Greet R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., Robinson J. (1985). *Instrumental Techniques in Electrochemistry*. Ellis Harwood, Chichester.

Guo H.S., Li Y.H., Xiao P.F., He N.Y. (2005). *Determination of trace amount of bismuth(III) by adsorptive anodic stripping voltammetry at carbon paste electrode*. Anal. Chim. Acta, 534, 1, p. 143–147.

Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Inc., Boston.

Honeychurch M.J., Bond A.M. (2002). *Numerical simulation of Fourier transform alternating current linear sweep voltammetry of surface bound molecules*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 529, p. 3-11.

Howell K.A., Achterberg E.P., Braungardt C.B, Tappin A.D., Worsfold P.J, Turner D.R. (2003). *Voltammetric in situ measurements of trace metals in coastal waters. Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, no. 11.

Jiang R., Chu D. (2002). *A combinatorial approach toward electrochemical analysis*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 527, p. 137-142.

Kalvoda R. (eds.) (1987). *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. Plenum Press, New York.

Kefala G., Economou A. (2006). *Polymer-coated bismuth film electrodes for the determination of trace metals by sequential-injection analysis / anodic stripping voltammetry*. Anal. Chim. Acta, 576, 2, p. 283–289.

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

Kissinger P.T., Heineman W.R. (Eds.) (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). Marcel Dekker, New York.

Lingane J.J. (1958). *Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). Interscience, New York.

Lovrić M. (2002). *Square-wave voltammetry*. In: F. Scholz (Ed.), Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications. Springer, Berlin, p. 111–133.

Lovrić M. (2002). *Square-wave voltammetry of quasi-reversible electrode processes with coupled homogeneous chemical reactions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 518, p. 91–102.

Luca C. (1972). *Metode electrochimice şi optice de analiză*. Univ. Bucureşti.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Matsumiya M., Terazono M., Tokuraku K. (2006). *Temperature dependence of kinetics and diffusion coefficients for ferrocene / ferricenium in ammonium-imide ionic liquids*. Electrochimica Acta, 51, p. 1178–1183.

Mirčeski V., Scholz F. (2002). *Reduction of iodine at the organic liquid / aqueous solution / graphite electrode three-phase arrangement*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 522, p. 189–198.

Mirčeski V., Quentel F., Her M.L., Scholz F. (2006). *Studying the coupled electron–ion transfer reaction at a thin film-modified electrode by means of square-wave voltammetry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 586, p. 86–97.

Naşcu H.I., Jantschi L. (2006). *Chimie analitică şi instrumentală*. Ed. Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca.

Newman J.S. (1991). *Electrochemical Systems* (2nd ed.). Prentice-Hall, Englewood Cliffs.

Niac G., Schönberger E. (1970). *Chimie fizică* (vol. III). Ed. Tehnică, Bucureşti.

Oniciu L. (1977). *Chimie Fizică. Electrochimie*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Oniciu L., Constantinescu E. (1982). *Electrochimie şi coroziune*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Peper S., Ceresa A., Bakker E., Pretsch E. (2001). *Improved detection limits and sensitivities of potentiometric titrations*. Anal. Chem. 73, 15, p. 3768–3775.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Plambeck J.A. (1982). *Electroanalytical Chemistry*. Willey, New York.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

O'Dea J.J., Osteryoung J., Osteryoung R.A. (1981). *Theory of square wave voltammetry for kinetic systems*. Anal. Chem. 53, 4, p. 695-713.

Qi J.R., Li Z., Xu, H.D. (2005). *Stripping voltammetric determiantion of copper (II) with tetrahydroxyanthraquione-activated carbon paste electrode*. Fenxi Huaxue, 33, 12, p. 1740–1742.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rubenstein I. (Ed.) (1995). *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Marcel Dekker, New York.

Safavi A., Maleki N., Shahbaazi H.R. (2004). *Indirect determination of cyanide ion and hydrogen cyanide by adsorptive stripping voltammetry at a mercury electrode*. Anal. Chim. Acta, 503, 2, p. 213–221.

Sawyer D.T., Sobkowiak A., Roberts Jr. J.L. (1995). *Electrochemistry for Chemists* (2nd ed.). Wiley, New York.

Serjent E.P. (1984). *Potentiometry and Potentiometric Titrations*. John Wiley & Sons, New York.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Tarasova V.A. (2007). *Voltammetric Determination of Thallium(I) at a Mechanically Renewed Bi-Graphite Electrode*. Journal of Analytical Chemistry, 62, 2, p. 157–160.

Yeager E., Salkind J. (eds.) (1978). *Techniques of Electrochemistry*, vol. 1-3. Wiley – Interscience, New York.

Vanýsek P. (Ed.) (1996). *Modern Techniques in Electroanalysis*. Wiley, New York.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis* (5th Ed.). van Nostrand comp., New York.

Wilson C.L., Wilson D.W. (1962). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, Amsterdam.

Wipf D.O., Kristensen E.W., Deakin M.R., Wightman R.M. (1988). *Fast-scan cyclic voltammetry as a method to measure rapid heterogeneous electron-transfer kinetics*. Anal. Chem. 60, 4, p. 306-316.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V.
METODE CULOMETRICE

Metodele coulometrice fac parte din categoria metodelor electroanalitice în care reacţiile electrochimice ce au loc la suprafaţa electrodului se desfăşoară într-o celulă electrochimică de tip electroliză sub acţiunea unui curent provenit de la o sursă exterioară.

V.1.
PRINCIPIUL METODEI

Metodele coulometrice de analiză au la bază măsurarea cantităţii de electricitate (deci a numărului de coulombi, Q) necesară desfăşurării unei reacţii electrochimice cantitative (reacţii de dozare). Cu alte cuvinte, pentru determinarea cantitativă a unei specii chimice, soluţia de analizat este supusă unui proces de electroliză, în condiţii experimentale bine precizate. În timpul procesului de electroliză, specia de analizat participă la reacţii electrochimice (de oxidare sau reducere) cantitative, iar experimental se determină cantitatea de electricitate necesară desfăşurării acestora.

Reacţia electrochimică cantitativă care stă la baza determinărilor coulometrice poate avea loc:

- **Direct** – prin oxidarea sau reducerea speciei de analizat pe un electrod adecvat – este cazul metodelor coulometrice directe. Aceste metode prezintă avantajul că elimină necesitatea utilizării, în determinările cantitative, a soluţiilor etalon, soluţii care trebuie standardizate şi care pot fi instabile în timp.

- **Indirect** – când specia de analizat reacţionează cu un reactiv generat prin electroliză la unul dintre electrozi. În acest caz metodele se numesc de metode coulometrice indirecte sau titrări coulometrice. Avantajul metodelor coulometrice indirecte este dat de posibilitatea generării în soluţia de analizat a unor reactivi care în mod obişnuit sunt dificil de utilizat, cum sunt reactivi volatili (exemple: clor, brom, iod) sau reactivi instabili în timp (exemple: soluţii de Ag^+, Cu^+, Co^{3+} etc.).

Indiferent de tipul metodei coulometrice este necesar ca reacţia electrochimică care stă la baza determinării cantitative să fie practic totală. Din acest motiv, la analiza unor probe cu compoziţia necunoscută, metodele coulometrice trebuie utilizate cu prudenţă, deoarece pot exista specii interferente (specii chimice care pot participa la alte reacţii electrochimice decât cea care stă la baza determinării), iar în acest caz rezultatele sunt afectate de erori.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din punct de vedere al realizării practice, metodele coulometrice pot fi:

- **Metode coulometrice la potenţial controlat** (coulometria potenţiostatică) – când potenţialul electrodului de lucru este menţinut constant faţă de potenţialul electrodului de referinţă, iar intensitatea curentului care trece prin celula de electroliză scade în timp.
- **Metode coulometrice la curent controlat** (coulometria amperostatică) – în acest caz, intensitatea curentului care circulă prin electrodul de lucru este menţinută constantă pe tot parcursul desfăşurării reacţiei electrochimice.

Experimental, determinarea cantităţii de electricitate (Q) se face cu ajutorul coulometrelor. Acestea sunt aparate care măsoară cantitatea de electricitate consumată în timpul procesului de electroliză. Coulometrele conţin celule electrochimice de tip electroliză, care sunt alcătuite din trei electrozi: electrodul indicator, electrodul de referinţă (de exemplu. electrodul de argint–clorură de argint), şi un electrod auxiliar. Reprezentarea schematică a unei celule de electroliză utilizată pentru determinări coulometrice este prezentată în *figura V.1*.

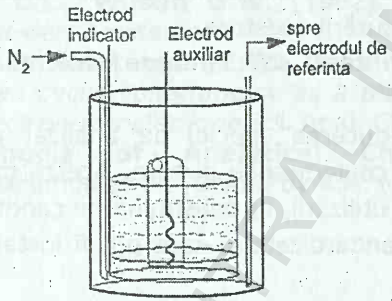


Figura V.1. Reprezentarea schematică a unei celule coulometrice.

În celulele coulometrice electrodul indicator este de cele mai multe ori o sită cilindrică de platină, iar electrodul auxiliar este plasat într-un compartiment separat de restul celulei cu ajutorul unei frite poroase din sticlă. De asemenea, soluţia supusă analizei coulometrice trebuie să nu conţină oxigenul dizolvat (eliminarea acestuia se face prin barbotarea în soluţie a unui gaz inert; de ex. N_2) şi trebuie agitată.

V.2. LEGEA CANTITATIVĂ A METODELOR CULOMETRICE

Determinările cantitative în cazul metodelor coulometrice se bazează pe legile lui Faraday, care exprimă dependenţa dintre cantitatea de substanţă electrolizată şi cantitatea de electricitate care trece prin soluţie. Cele două legi ale lui Faraday, denumite şi legile electrolizei pot fi formulate astfel:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Legea I: Cantitatea de substanţă (G) care suferă o transformare chimică datorită aplicării unui curent electric este direct proporţională cu cantitatea de electricitate (Q= i·x t) care trece prin soluţie. Matematic acest lucru poate fi scris sub forma:

$$G = Q \cdot E \qquad (V.1)$$

în care: E – echivalentul electrochimic al substanţei electrolizate; este egal cu masa de substanţă electrolizată la trecerea unei cantităţi de electricitate egală cu unitatea (1 C).

Legea II: Cantitatea de substanţă depusă la trecerea prin soluţie a unei cantităţi de electricitate echivalentă este proporţională cu echivalentul chimic al substanţei respective. Cu alte cuvinte, echivalentul electrochimic (E) al unei substanţe este proporţional cu echivalentul chimic al acesteia, conform relaţiei:

$$E = \frac{M}{n \cdot F} \qquad (V.2)$$

în care: M – masa moleculară a substanţei considerate; n – numărul de electroni care participă la reacţia redox; F – numărul lui Faraday (96.487 C/echiv.).

Prin combinarea celor două expresii matematice ale legilor lui Faraday, (relaţiile V.1 şi V.2), se poate formula legea cantitativă a coulometriei care exprimă legătura dintre cantitatea de substanţă oxidată sau redusă în timpul procesului de electroliză şi cantitatea de electricitate care trece prin soluţie:

$$G = Q \cdot E = i \cdot t \cdot \frac{M}{n \cdot F} \qquad (V.3)$$

în care: i – intensitatea curentului de electroliză [Amperi]; t – timpul de electroliză [s].

Relaţia V.3 este valabilă şi poate fi utilizată pentru determinări cantitative numai dacă procesul de electroliză la care participă substanţa de analizat (analitul) are un randament de curent de 100 %.

Metodele coulometrice de analiză pot fi automatizate cu uşurinţă şi prezintă o precizie ridicată (± 0,1 % sau chiar mai mică). De asemenea, sensibilitatea metodelor coulometrice este mare, putând fi determinate uşor specii chimice de concentraţii 10^{-4} mol/L sau chiar mai mici.

V.3. METODE CULOMETRICE LA POTENŢIAL CONTROLAT

În acest caz, electrodului indicator i se aplică un potenţial constant (necesar pentru ca specia de analizat să participe la reacţia electrochimică) şi

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI
SECŢIA DE FONDURI

se înregistrează curentul electric în funcţie de timp. Cantitatea de electricitate care trece prin soluţia de analizat este dată de aria suprafeţei de sub curba curent-timp obţinută [*figura V.2*] şi este proporţională cu concentraţia speciei de analizat.

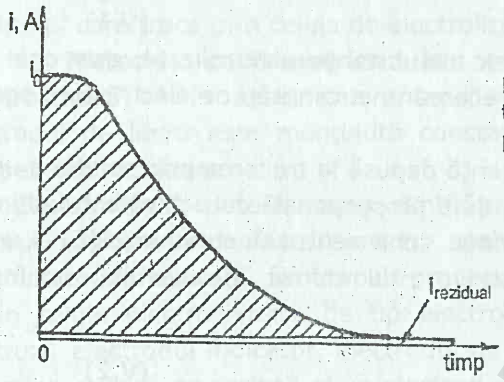


Figura V.2. Aliura curbei curent-timp obţinută în coulometria la potenţial controlat.

Datorită faptului că potenţialul electrodului indicator este menţinut la o valoare dată şi constantă, metoda coulometrică la potenţial controlat prezintă un grad de specificitate mai mare decât metoda coulometrică la curent controlat. De exemplu, dacă în soluţia supusă analizei există mai multe specii care pot participa la procese electrochimice, prin alegerea unei valori adecvate a potenţialului electrodului de lucru, se poate face ca numai una dintre speciile din soluţiei să se oxideze sau să se reducă la suprafaţa electrodului indicator, celelalte rămânând inactive. Această metodă este utilizată mai ales pentru determinarea concentraţiilor mici de ioni metalici prezenţi în soluţie.

Totuşi, în utilizarea practică a metodelor coulometrice la potenţial controlat apar o serie de dificultăţi. Prima şi cea mai importantă dificultate este legată de faptul că este dificil de a menţine electrodul indicator la o valoare dată de potenţial pe o perioadă mai lungă de timp. Această dificultate este determinată de faptul că pe parcursul procesului de electroliză compoziţia soluţiei de analizat se schimbă semnificativ. Din această cauză aparatele utilizate pentru determinările coulometrice la potenţial controlat [*figura V.3*] sunt prevăzute cu dispozitive pentru reglarea potenţialului.

O altă dificultate este datorată necesităţii de a măsura cantitatea de electricitate care trece prin celula electrochimică în timpul electrolizei. Datorită faptului că potenţialul electrodului indicator rămâne constant, pe măsură ce concentraţia speciei de analizat scade (datorită electrolizei), intensitatea curentului scade de asemenea, conform relaţiei:

$$i = i_0 \cdot e^{-k \cdot t} \qquad \text{(V.4)}$$

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

în care: i – intensitatea curentului la momentul „t"; i_0 – intensitatea iniţială a curentului electric; k – factor de transfer; t – timpul.

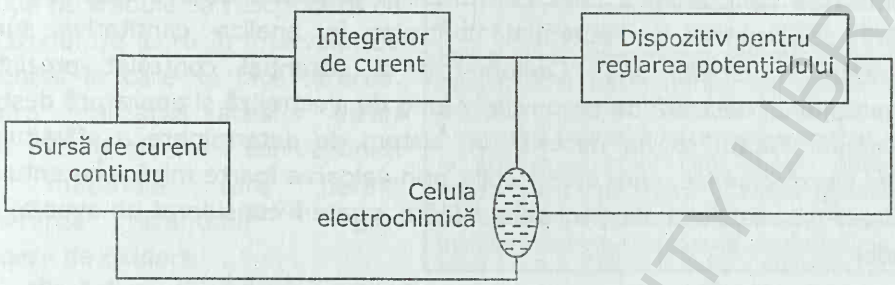


Figura V.3. Schema de principiu a unui coulometru cu potenţial controlat.

Pentru măsurarea experimentală a cantităţii de electricitate care trece prin celulă, adică a produsului dintre intensitatea curentului electric şi timp, se pot folosi mai multe tipuri de coulometre:

Coulometre electrochimice – sunt celule electrochimice legate în serie cu celula în care se găseşte soluţia de analizat şi în care trecerea curentului electric produce o transformare electrochimică cu randament de 100 %. Produşii de reacţie din coulometru se determină prin metode obişnuite, iar în funcţie de cantitatea lor se calculează cantitatea de electricitate consumată.

Coulometre electromecanice – înregistrează variaţia curentului de electroliză în funcţie de timp, iar cantitatea de electricitate consumată se obţine prin integrarea curbelor înregistrate.

Coulometre electronice – aceste coulometre realizează o integrare electronică a curentului de electroliză în funcţie de timp, fără a mai fi necesară înregistrarea curbelor curent–timp.

Tabelul V.1. Câteva aplicaţii analitice ale coulometriei la potenţial controlat.

Specia de analizat	Condiţii experimentale	Ioni interferenţi
Fe(II)	H_2SO_4, 1M; +0,9 ÷ +1,0 V; Pt - ESC	
Fe(III)	$HClO_4$, 0,2M; +0,2 ÷ + 0,8 V; Au-ESC	Ag, F^-, Hg, Pt
Br^-	CH_3COONa 0,1 M + CH_3COOH, 0,1M; +0,16 V; Ag-ESC-Pt	I^-
Cl^-	Tampon acetat pH=5; +0,25 V; Ag-ESC-Pt	I^-
Ni(II)	Piridină, 1M; -0,95 V; Hg-ESC-Ag	
Cu(II)	NH_3, 0,1M; -0,75 V; Hg-ESC-Pt	
SCN^-	KNO_3, 0,2M; +0,38 V; Ag-ESC-Pt	
Zn(II)	NH_3, 2M; -1,1 V; Hg - ESC	Co(II)
Cd(II)	KCl, 0,1 M; -1,0 V; Pt-ESC	
NO_2^-	Tampon acetat, pH=4,7; Pt-ESC	

ESC – electrod saturat de calomel (electrod de referinţă).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metodele coulometrice la potenţial controlat îşi găsesc în prezent aplicaţii din ce în ce mai numeroase în practica analitică, putând fi utilizată pentru determinarea cantitativă a unor ioni metalici şi anioni. Câteva exemple ale utilizării coulometriei la potenţial controlat în analiza cantitativă sunt prezentate în *tabelul V.1*. Coulometria la potenţial controlat prezintă dezavantajul că necesită un timp relativ lung de electroliză şi aparatură destul de scumpă. Faptul că nu necesită un sistem de determinare a sfârşitului reacţiei electrochimice, care este stabilit prin valoarea foarte mică a curentului care trece prin celulă la sfârşitul determinării, poate fi considerat un avantaj al metodei.

V.3.
METODE CULOMETRICE LA CURENT CONTROLAT

Metodele coulometrice la curent controlat, numite şi titrări coulometrice, necesită folosirea unui mijloc pentru determinarea punctului de echivalenţă, deoarece la sfârşitul reacţiei de titrare valoarea potenţialului creşte semnificativ la valori care pot permite apariţia altor reacţii electrochimice secundare, astfel încât intensitatea curentului care trece prin celulă să poată fi menţinută constantă.

Spre deosebire de reacţiile de titrare instrumentale discutate până acum, titrarea coulometrică prezintă două particularităţi importante:

- titrantul care reacţionează cu specia de analizat în reacţia de titrare este generat *„in situ"* în celula de electroliză;
- punctul final al titrării se determină folosind un indicator colorat (care trebuie să nu fie activ electrochimic) sau o metodă instrumentală (potenţiometrică, amperometrică, spectrofotometrică etc.).

La efectuarea unei titrări coulometrice trebuie să fie îndeplinite următoarele condiţii:

- să existe un solvent sau un compus care să asigure componenţii necesari producerii electrochimice a titrantului;
- intensitatea curentului electric care trece prin celulă să fie suficient de mică pentru a asigura un randament de curent de 100 %;
- polaritatea curentului să fie aleasă astfel încât titrantul să fie produs la electrod;
- să existe o metodă adecvată pentru stabilirea punctul final al titrării.

În funcţie de modul în care decurge reacţia de titrare, respectiv modul în care este generat titrantul, metodele coulometrice la curent controlat (titrările coulometrice) pot fi:

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Titrări coulometrice primare – în acest caz specia de analizat reacţionează direct la electrod, motiv pentru care nici o altă specie prezentă în soluţie nu trebuie să reacţioneze cu electrodul de lucru în intervalul de potenţial în care se face titrarea. Pentru realizarea acestor titrări sunt folosiţi electrozi confecţionaţi din materiale care permit generarea titrantului[E.V-1] prin procese de oxidare.

E.V-1. Un anod de argint poate genera ioni de Ag^+, care pot fi utilizaţi ca titrant pentru ionii halogenură, mercaptani sau compuşi organici cu sulf. Punctul de echivalenţă se stabileşte amperometric, iar la analiza probelor care conţin compuşi organici este necesară o etapă prealabilă de ardere (arderea fiind realizată în vase închise în care se introduce oxigen).

Titrări coulometrice secundare – în acest caz, mai întâi este generat cantitativ titrantul care apoi reacţionează cu specia de analizat. Generarea electrochimică a titrantului se face plecând de la un precursor[E.V-2] prezent în exces în soluţie, împreună cu specia de analizat. Potenţialul standard al cuplului redox precursor / titrant trebuie să fie situat între potenţialul standard al cuplului redox din care face parte specia de analizat şi potenţialul la care soluţia din celula de electroliză suferă o reacţie electrochimică.

E.V-2. O soluţie de iodură este un precursor pentru I_2, utilizat în titrările iodometrice, iar H_2O_2 este precursor pentru HO^-, utilizat ca titrant în titrările acido-bazice.

Aparatul utilizat în metode coulometrice la curent controlat este prezentat schematic în *figura V.4*. Acesta şi este alcătuit dintr-un generator de curent constant cuplat cu un dispozitiv de măsurare a timpului, o celulă de electroliză şi un sistem de determinare a punctului de echivalenţă.

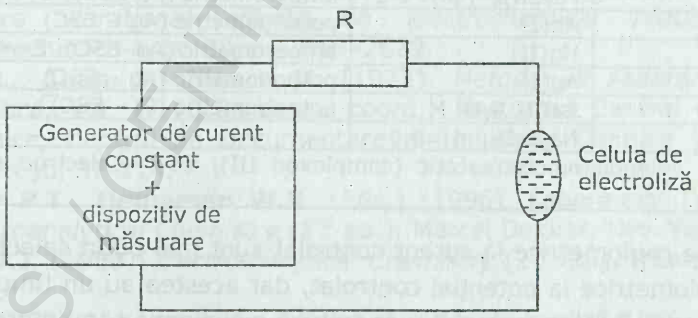


Figura V.4. Schema bloc a unui coulometru cu curent controlat.

Pentru efectuarea determinărilor experimentale se cuplează generatorul de curent constant şi dispozitivul de măsurare a timpului, şi se lucrează în soluţii agitate. Generarea electrolitică a titrantului se face până în momentul în care se ajunge la punctul de echivalenţă (care este pus în evidenţă tot cu ajutorul unei metode instrumentale). Cunoscându-se intensitatea curentului şi

timpul scurs până la punctul de echivalenţă se poate determina cantitatea de electricitate consumată, iar apoi cu ajutorul legii lui Faraday, cantitatea de specie din proba analizată.

De asemenea, este necesară îndepărtarea oxigenului dizolvat (frecvent, prin barbotare de gaz inert) din soluţia supusă analizei, iar aceasta conţine pe lângă specia de analizat şi un electrolit inert.

Cei trei electrozii ai celulei de electroliză au dimensiuni reduse. Electrozii utilizaţi pentru generarea reactivului de titrare sunt construiţi de cele mai multe ori din platină, acest material asigurând stabilitatea chimică necesară. Electrodul auxiliar este plasat într-un vas separat, contactul acestuia cu soluţia supusă analizei făcându-se prin intermediul unei frite. În acest fel se evită apariţia unor reacţii secundare în timpul generării titrantului în soluţie.

În *tabelul V.2* sunt prezentate câteva aplicaţii analitice ale coulometriei la curent controlat. Majoritatea speciilor analizate pot fi determinate la nivel micro sau ultramicro, deoarece timpul şi intensitatea curentului pot fi măsurate cu un grad ridicat de acurateţe.

Tabelul V.2. Exemple de aplicaţii analitice ale metodelor coulometrice la curent controlat.

Specie de analizat	Titrant	Indicarea punctului de echivalenţă
Ag(I)	Br^-, Cl^-, I^-	amperometric
Ca(II)	EDTA, pH=11	potenţiometric (Hg – ESC)
Cu(II)	Sn(II), HCl	potenţiometric (Pt – ESC)
Fe(II)	Ce(IV), H_2SO_4	potenţiometric (Pt – ESC)
Hg(II)	Sn(II), HCl	potenţiometric (Pt – ESC)
Sb(III)	Br_2	amperometric
Zn(II)	$Fe(CN)_6^{3-}$, pH=1-3	amperometric (Pt–ESC); E=+0,58 V
Br^-	Ag(I)	potenţiometric (Ag – ESC)
CN^-	Hg(II)	amperometric (Ag–ESC); E=-0,05 V
Cl^-	Ag(I)	potenţiometric (Ag – ESC)
CO_2	$BaCl_2$, 0,04 M	potenţiometric (Pt – ESC)
NH_3	$Na_2B_4O_7$, pH=8,0	

EDTA – acidul etilendiaminotetraacetic (complexon III); ESC – electrod saturat de calomel.

Metodele coulometrice la curent controlat sunt mai puţin selective decât metodele coulometrice la potenţial controlat, dar acestea au un timp de lucru mult mai scurt (2–5 min), necesită o aparatură mai simplă şi au o precizie mai ridicată (± 0,1 %).

Bibliografie

Anderson J.L., Coury Jr. L.A., Leddy J. (2000). *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. Anal. Chem., 72, p. 4497-4520.

Bard A.J. (2001). *Electrochemical methods: Fundaments and applications*. John Wiley & Sons, New York.

Bard A.J., Rubinstein I. (1995). *Electrochimical Chemistry*, vol. 19. Marcel Dekker Inc., New York.

Bockris J.O'.M., Reddy A.K.N. (1970). *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Charlot G. (1974). *Chimie Analytique Quantitative. I: Méthodes Chimiques et Physico-chimique*. Masson et C^le^, Paris.

Conway B.E. (1965). *Theory and Principles of Electrode Processes*. Ronald Press, New York.

Dăneţ A.F. (1996). *Metode electrochimice de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Delahay P. (1952). *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. Wiley-Interscience, New York.

Feroci M., Orsini M., Sotgiu G., Inesi A. (2008). *The Knoevenagel reaction in electrochemically activated solvents*. Electrochimica Acta, 53, p. 2346–2354.

Gomes A., da Silva Pereira M.I. (2006). *Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants*. Electrochimica Acta, 51, p. 1342–1350.

Greet R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., Robinson J. (1985). *Instrumental Techniques in Electrochemistry*. Ellis Harwood, Chichester.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Inc., Boston.

Kalvoda R. (eds.) (1987). *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. Plenum Press, New York.

Ignaczak A. (2008). *Adiabatic versus non-adiabatic approach to the inner sphere vibrational effects on electrochemical reduction rates*. Electrochimica Acta, 53, p. 2619–2629.

Kékedy L., Ioan O., Iliescu V. (1972). *Metode de separare în chimia analitică*, vol. IV (G.Baiulescu coord.). Institutul Central de Cercetări Chimice, Centrul de Documentare al Industriei Chimice şi Petroliere, Bucureşti, 37-114.

Kissinger P.T., Heineman W.R. (Eds.) (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). Marcel Dekker, New York.

Lingane J.J. (1958). *Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). Interscience, New York.

Luca C. (1972). *Metode electrochimice şi optice de analiză*. Univ. Bucureşti.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Martinez-Ruiz A., Palomar-Pardav M., Batina N. (2008). *Overpotential deposition of copper on an iodine-modified Au(1.1.1) electrode*. Electrochimica Acta, 53, p. 2115–2120.

Naşcu H.I., Jantschi L. (2006). *Chimie analitică şi instrumentală*. Ed. Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca.

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

Newman J.S. (1991). *Electrochemical Systems* (2nd ed.). Prentice-Hall, Englewood Cliffs.

Niac G., Schönberger E. (1970). *Chimie fizică* (vol. III). Ed. Tehnică, Bucureşti.

Panizza M., Kapalka A., Comninellis Ch. (2008). *Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis.* Electrochimica Acta, 53, p. 2289–2295.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Rubenstein I. (Ed.) (1995). *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Marcel Dekker, New York.

Sawyer D.T., Sobkowiak A., Roberts Jr. J.L. (1995). *Electrochemistry for Chemists* (2nd ed.). Wiley, New York.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Strobel H.A., Heineman W.R. (1989). *Chemical Instrumentation: A Systematic Aproach* (3rd Ed.). Wiley, New York.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis* (5th Ed.). van Nostrand comp., New York.

Yeager E., Salkind J. (eds.) (1978). *Techniques of Electrochemistry*, vol. 1-3. Wiley – Interscience, New York.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.
METODE CONDUCTOMETRICE

Deşi în cazul metodelor conductometrice, determinarea cantitativă a speciilor de analizat nu implică desfăşurarea vreunei reacţii electrochimice la suprafaţa electrodului indicator, aceste metode pot fi incluse în categoria metodelor electroanalitice datorită faptului că atât semnalul de intrare (de excitare), cât şi semnalul de ieşire (de răspuns) sunt de natură electrică.

În cadrul metode conductometrice se măsoară conductibilitatea electrică a unei soluţii, care este o proprietate aditivă şi depinde de toţi ionii prezenţi în soluţie. Prin urmare, metodele conductometrice sunt metode nespecifice, ceea ce reduce semnificativ aplicaţiile acestor metode în domeniul analizelor cantitative. Totuşi, metodele conductometrice sunt adecvate atunci când se urmăreşte determinarea tuturor speciilor ionice din soluţie, şi au de cele mai multe ori o sensibilitate mare.

VI.1.
PRINCIPIUL METODEI

Metodele conductometrice de analiză au la bază dependenţa dintre conductibilitatea electrică a unei soluţii de electrolit şi concentraţia tuturor ionilor prezenţi în soluţia respectivă. Astfel, dacă între doi electrozi imersaţi într-o soluţie de electrolit se aplică o diferenţă de potenţial, de la o sursă exterioară, în soluţie va avea loc o deplasare ordonată a ionilor sub acţiunea câmpului electric (ionii negativi se vor deplasa spre electrodul pozitiv, iar ionii pozitivi spre electrodul negativ).

Această deplasare ordonată se numeşte migrare sau conductibilitate electrică [*figura VI.1*]. Cu alte cuvinte, conductibilitatea electrică a unei soluţii de electrolit (semnalul analitic măsurat în cazul metodelor conductometrice) este expresia fenomenului de migrare a ionilor, rezultaţi prin disocierea substanţei dizolvate. Această mărime va depinde, atât de numărul (concentraţia) şi mobilitatea (viteza de deplasare sub acţiunea curentului electric) ionilor din soluţia de electrolit, cât şi de temperatură şi natura solventului utilizat la obţinerea soluţiei.

În funcţie de modul de realizare a determinărilor experimentale, metodele conductometrice pot fi:

Directe – când se măsoară direct conductibilitatea soluţiei de analizat, iar valorile obţinute pot fi folosite în analiza cantitativă şi la determinarea unor constante analitice (produs de solubilitate, constante de disociere, etc., ale substanţelor prezente în soluţie).

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

Indirecte (titrarea conductometrică) – când se urmăreşte variaţia conductibilităţii soluţiei în funcţie de volumul de titrant adăugat, cu ajutorul căreia se determină punctul de echivalenţă într-o reacţie de titrare.

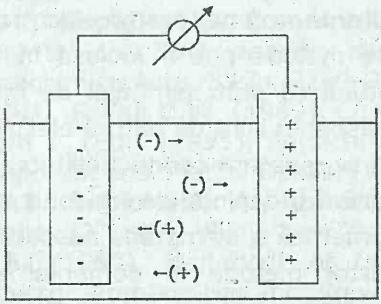


Figura VI.1. Deplasarea ordonată a ionilor sub acţiunea câmpului electric.

Indiferent de varianta aleasă, utilizarea metodelor conductometrice în practica analitică este deosebit de utilă datorită faptului că timpul necesar efectuării determinărilor experimentale este foarte scurt (2-4 min), nu necesită echipamente de laborator sofisticate şi scumpe, sensibilitatea metodei este mare, iar rezultatele experimentale se caracterizează printr-un grad ridicat de reproductibilitate.

VI.2. MĂRIMI CONDUCTOMETRICE

Ca şi în cazul metalelor, soluţiile de electrolit respectă legea lui Ohm ($E = i \cdot R$), adică intensitatea curentului electric (i) care trece prin soluţie este direct proporţională cu diferenţa de potenţial aplicată (E), şi invers proporţională cu rezistenţa (R). În conductometrie, se preferă folosirea termenului de conductibilitate electrică sau conductanţă, care este inversul rezistenţei.

Pentru caracterizarea cantitativă a fenomenului de conductibilitate electrică în soluţiile de electrolit, pot fi utilizate următoarele mărimi:

Conductibilitatea electrică (conductanţa) soluţiei de electrolit (1/R) – este mărimea care caracterizează fenomenul de deplasare ordonată a ionilor sub acţiunea curentului electric şi este dată de suma contribuţiilor tuturor ionilor prezenţi. Prin definiţie, conductibilitatea electrică a unei soluţii de electrolit este dată de relaţia:

$$K = \frac{1}{R} = \chi \cdot \frac{A}{l} \qquad \text{(VI.1)}$$

în: K – conductibilitatea (conductanţa) soluţiei de electrolit [Ω^{-1} = siemens]; R – rezistenţa soluţiei de electrolit [Ω]; χ - conductibilitatea specifică a soluţiei

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" UNIVERSITY LIBRARY

de electrolit [$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$]; A – suprafaţa electrozilor imersaţi în soluţie [cm^2]; l – lungimea stratului de soluţie dintre cei doi electrozi [cm].

Conductibilitatea electrică depinde de numărul de ioni pe unitatea de volum de soluţie şi de viteza cu care ionii respectivi se deplasează sub acţiunea câmpului electric (mobilitatea lor).

Conductibilitatea specifică (conductivitatea; χ) – este definită ca fiind conductibilitatea electrică a unei soluţii de electrolit cu secţiune de 1 cm^2 şi lungime de 1 cm. Altfel spus, conductivitatea este conductibilitatea electrică a unităţii de volum:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \qquad \text{(VI.2)}$$

în care: ρ - rezistivitatea electrică.

Conductibilitatea specifică a unei soluţii de electrolit depinde de natura ionilor prezenţi în soluţie, de numărul (concentraţia) ionilor din soluţie şi de temperatură.

Conductibilitatea echivalentă (Λ) – această mărime permite compararea conductibilităţilor electrice ale ionilor cu sarcini diferite şi reprezintă conductibilitatea electrică a unui strat de soluţie ce conţine un echivalent-gram de electrolit. Conductibilitatea echivalentă exprimă practic capacitatea ionilor individuali de a conduce curentul electric şi este dată de relaţia:

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C_N} \qquad \text{(VI. 3)}$$

în care:, λ_i – conductibilitatea echivalentă a speciei ionice „i" [$\Omega\cdot cm^2$/Echiv.g]; C_N – concentraţia normală a soluţiei de electrolit [Echiv.g/L];

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \qquad \text{(VI.4)}$$

Deoarece în soluţia unei sări, formată dintr-un anion şi un cation, o parte din curentul electric este transportat de cation, iar o altă parte de anion, conductibilitatea echivalentă a soluţiei se poate reda sub forma:

$$\Lambda = \lambda^+ + \lambda^- \qquad \text{(VI.5)}$$

în care: λ^+; λ^- - conductibilităţile echivalente ionice ale cationului şi respectiv anionului.

Conductibilitatea echivalentă a unei soluţii de electrolit atinge o valoare limită în soluţii infinit diluate. Astfel, la diluţie infinită şi pentru o concentraţie normală a soluţiei de electrolit egală cu unitatea, conductibilităţile echivalente ionice (λ_0) au valori constante care sunt tabelate pentru majoritatea speciilor ionice în soluţii apoase şi la temperatura de 25°C [*tabelul VI.1*].

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul VI.1. Conductibilităţile echivalente ionice şi mobilităţile ionice la diluţie infinită, în soluţii apoase la 25°C[O.VI-1].

Specia ionică	λ_0 [Ω·cm²·echiv.⁻¹]	u [(cm·s⁻¹)/(V·cm⁻¹)]
H_3O^+	349,82	$3,625 \cdot 10^{-3}$
Na^+	50,11	$5,193 \cdot 10^{-4}$
Li^+	38,69	$4,010 \cdot 10^{-4}$
K^+	73,52	$7,619 \cdot 10^{-4}$
HO^-	198	$2,050 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	76,34	$7,912 \cdot 10^{-4}$
NO_3^-	71,44	$7,404 \cdot 10^{-4}$
CH_3COO^-	40,9	$4,240 \cdot 10^{-4}$

Mobilitatea ionică (u_i) - reprezintă viteza limită de deplasare a unui ion (la diluţie infinită) într-un câmp electric de 1 V/cm. Matematic, această mărime conductometrică poate fi scrisă sub forma:

O.VI-1. Datele prezentate în *tabelul VI.1* arată că în seria cationilor, ionul H_3O^+ are mobilitatea cea mai mare, în timp ce în seria anionilor, ionul cel mai mobil este ionul HO^-.

$$u_i^+ = \frac{\lambda_0^+}{F} \qquad \text{(VI.6-a)}$$

$$u_i^- = \frac{\lambda_0^-}{F} \qquad \text{(VI.6-b)}$$

în care: u_i^+; u_i^- - mobilitatea cationilor şi respectiv a anionilor [Ω·cm²/C sau Ω·cm²/Echiv.g]; λ_0^+, λ_0^- - conductibilitatea echivalentă ionică la diluţie infinită a cationilor şi respectiv a anionilor; F – numărul lui Faraday. Valorile mobilităţilor pentru unele specii ionice (cationice şi anionice) la diluţie infinită şi la temperatura de 25 °C sunt prezentate în *tabelul VI.1.*

VI.3. Legea cantitativă a conductometriei

Se poate demonstra că într-o soluţie de electrolit conductibilitatea electrică este dată de relaţia:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot \theta} \sum_i c_i \cdot \lambda_i \qquad \text{(VI.7)}$$

în care: 1/R – conductibilitatea electrică a soluţiei de electrolit; θ = l/A (l – distanţa dintre electrozi; A – suprafaţa electrozilor) şi se numeşte constanta celulei; c_i – concentraţia speciei ionice „i"; λ_i – conductibilitatea echivalentă a speciei „i".

Această relaţie reprezintă legea cantitativă a conductometriei şi arată două aspecte importante în practica analitică:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• La conductibilitatea totală a unei soluţii de electrolit participă toţi ionii prezenţi în soluţie. Prin urmare, conductibilitatea electrică este o mărime neselectivă care nu poate diferenţia speciile ionice prezente în sistem. Acesta este principalul motiv pentru care nu pot fi elaborate metode conductometrice directe.

• Între gradul de participare al unui ion la conductibilitatea electrică totală şi concentraţia acestuia există o relaţie de directă proporţionalitate (dependenţă liniară).

VI.4. APARATURA UTILIZATĂ ÎN CONDUCTOMETRIE

În general, determinarea conductibilităţii electrice a unei soluţii se bazează pe măsurarea rezistenţei unui segment de soluţie, situat între doi electrozi paraleli, aplicând legea lui Ohm. Aparatele utilizate pentru astfel de măsurători se numesc conductometre, şi sunt construite după principiul punţii Wheastone, folosită la determinarea rezistenţelor. În *figura VI.2* este ilustrată schematic o astfel de punte Wheastone utilizată în determinări condutometrice.

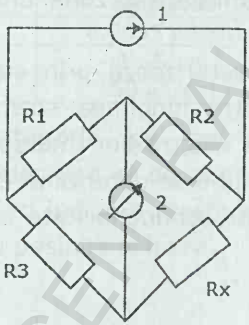


Figura VI.2. Reprezentarea punţii Wheastone pentru măsurarea conductibilităţi electrice a soluţiilor.

Pe două dintre braţele punţii se conectează două rezistenţe standard (R1 şi R2), iar pe cel de al treilea braţ – o rezistenţă variabilă (R3). Cu ajutorul generatorului de curent alternativ (1)[O.VI-2] se alimentează puntea, iar galvanometru (2) urmăreşte continuu rezistenţa variabilă (Rx), reprezentată de soluţia de electrolit din celula conductometrică.

O.VI-2. Utilizarea curentului alternativ are rolul de a preveni procesele electrochimice ce pot avea loc la electrozi. Datorită schimbării periodice a sensului curentului electric polarizarea electrozilor, deşi nu poate fi evitată, va fi aceeaşi pentru ambii electrozi. În general se lucrează în curent alternativ a cărui frecvenţă este cuprinsă între 60 – 10^4 Hz.

Celulele conductometrice sunt vase de sticlă, de forme şi mărimi diferite (alese în funcţie de concentraţia soluţiei de electrolit), în care

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sunt montaţi electrozii între care se creează câmpul electric, şi în care se introduce soluţia de analizat. În practica determinărilor conductometrice, cel mai adesea sunt utilizaţi electrozi care au suprafaţa de 1 cm^2 şi sunt construiţi din plăci sau discuri de platină platinată (platină acoperită electrochimic cu negru de platină, care asigură creşterea suprafeţei efective a electrozilor şi diminuarea efectelor de polarizare). Una dintre cele mai frecvent folosite celule conductometrice este „celula de tip clopot", în care spaţiul conductometric este creat între doi cilindri concentrici [*Figura VI.3*].

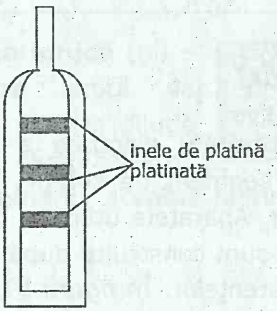


Figura VI.3. Celula conductometrică de tip clopot.

Pe cilindrul interior al celulei sunt fixaţi electrozii, care sunt confecţionaţi din inele de platină platinată, şi care delimitează o zona uniformă, în care efectele de câmp sunt minimalizate.

Orice celulă conductometrică se caracterizează prin constanta celulei conductometrice (θ) dată de raportul dintre lungimea stratului de soluţie dintre cei doi electrozi (l, cm) şi suprafaţa electrozilor imersaţi în soluţia de electrolit (A, cm^2). Experimental, valoarea lui θ se determină cu ajutorul unor soluţii etalon (soluţii apoase de KCl) a căror conductibilitate echivalentă este cunoscută şi tabelată.

VI.5.
APLICAŢII ANALITICE ALE METODELOR CONDUCTOMETRICE

Conductibilitatea electrică a soluţiilor este o proprietate generală, neselectivă şi nespecifică pentru o anumită specie ionică. Totuşi, metodele conductometrice pot fi utilizate pentru determinări cantitative atunci când se analizează probe cu compoziţie simplă sau când se urmăreşte determinarea conţinutului total de ioni din soluţie.

Din punct de vedere analitic metodele conductometrice pot fi aplicate în două variante:

- metode conductometrice directe;
- metode conductometrice indirecte (titrare conductometrică).

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.5-1.
METODE CONDUCTOMETRICE DIRECTE

Metodele conductometrice directe sunt relativ puţin utilizate în practica de laborator şi presupun măsurarea conductibilităţii electrice a soluţiei din celula conductometrică, iar cu ajutorul valorilor determinate se poate estima conţinutul total de ioni din soluţie sau pot fi calculate unele constante analitice. Pentru realizarea determinărilor experimentale trebuie să se lucreze la temperatură constantă şi să fie utilizată o celulă conductometrică pentru care constanta celulei (θ) este exact cunoscută.

Cel mai frecvent, metodele conductometrice directe sunt utilizate în controlul calităţii apelor. Deoarece conductibilitatea electrică este direct proporţională cu cantitatea de ioni prezenţi în apă, prin măsurarea conductibilităţii electrice se poate estima calitatea apelor analizate. În *tabelul VI.2* sunt prezentate valorile conductibilităţilor electrice a unor categorii de ape în funcţie de domeniul lor de utilizare.

Tabelul VI.2. Valorile conductibilităţii electrice (la 25°C) pentru unele categorii de ape în funcţie de domeniile lor de utilizare.

Categorie de apă	Conductibilitate electrică	Categorie de apă	Conductibilitate electrică
Apă pură	0,0055 μS/cm	Apă potabilă	1000 μS/cm
Apă deionizată	1 μS/cm	Apă industrială	5 mS/cm
Apă meteorică	50 μS/cm	Apă marină	50 mS/cm

Fiecare categorie de apă are o valoare bine determinată a conductibilităţii electrice şi de aceea orice creştere bruscă a conductibilităţii peste aceste valori indică o creştere a conţinutului de săruri solubile ceea ce ar putea indica o posibilă poluare.

VI.5-2.
METODE CONDUCTOMETRICE INDIRECTE

Titrarea conductometrică este cea mai frecvent utilizată variantă conductometrică în analiza cantitativă. În cadrul titrărilor conductometrice se urmăreşte variaţia conductibiltăţii electrice a soluţiei de analizat în funcţie de volumul de titrant adăugat, iar punctul de echivalenţă se stabileşte grafic din curbele de titrare obţinute experimental.

În principiu, orice reacţie de titrare obişnuită poate fi efectuată conductometric, dacă sunt îndeplinite următoarele condiţii:

- pe parcursul titrării are loc o variaţie semnificativă a conductibilităţii electrice a soluţie de analizat;

BCU MS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• reacţia de titrare se desfăşoară în absenţa unor concentraţii mari de soluţie de electrolit indiferent.

Pentru a efectua o titrare conductometrică nu este necesar să se cunoască conductibilitatea electrică a soluţiei în valoare absolută, fiind suficientă măsurarea unei mărimi proporţională cu aceasta. Prin urmare, aparatura necesară pentru realizarea titrărilor conductometrice este mult mai simplă, fiind alcătuită dintr-o celulă conductometrică în care se introduce soluţia de analizat (care trebuie agitată pentru omogenizare) şi electrodul clopot, o biuretă cu ajutorul căreia se adaugă titrantul şi un conductometru (cu mai multe scale de sensibilitate) care măsoară variaţia de conductibilitate din soluţie [*figura VI.4*].

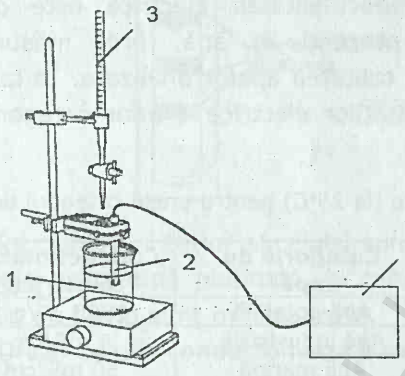


Figura VI.4. Schema unei instalaţii de titrare conductometrice. (1) celula conductometrică; (2) electrod clopot; (3) biuretă; (4) conductometru.

Datorită dependenţei liniare dintre semnalul analitic măsurat (conductibilitatea electrică a soluţiei) şi concentraţia speciilor ionice din soluţie, curbele de titrare conductometrică sunt alcătuite din două (sau mai multe) segmente de dreaptă, care descriu comportarea sistemului înainte şi după punctul de echivalenţă. Punctul de echivalenţă, respectiv volumul de titrant consumat până la echivalenţă, se stabileşte grafic şi corespunde punctului de intersecţie a două segmente de dreaptă.

Fiecărei specii de analizate prin titrare conductometrică îi corespunde o anume curbă de titrare, a cărei aliură poate fi estimată în funcţie de natura şi proprietăţile chimice ale speciilor chimice implicate în reacţia de titrare. Estimarea aliurei curbelor de titrare se face plecând de la legea cantitativă a conductometriei şi presupune compararea concentraţiei şi conductibilităţii echivalente ionice a tuturor ionilor participanţi la reacţia de titrare. Astfel, dacă se consideră reacţia de titrare de forma generală:

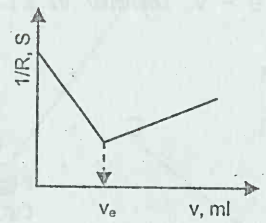
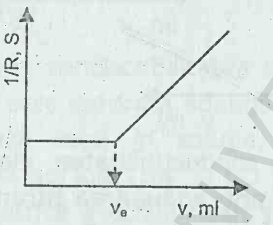
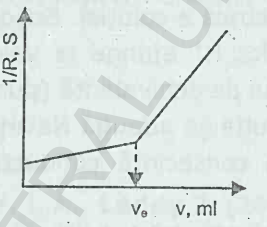
$$(A^+ + B^-) + (C^+ + D^-) \leftrightarrows AD + (C^+ + B^-) \qquad (VI.8)$$

în care: AB, CD – sunt titratul (specia de analizat), respectiv titrantul (total disociaţi în soluţie); AD – produs de reacţie nedisociat; CB – produs de reacţie

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

total disociat, principalele tipuri de curbe de titrare conductometrice care pot fi întâlnite în practică sunt prezentate în *tabelul VI.3.*

Tabelul VI.3. Aliura curbelor de titrare conductometrică.

	Aliura curbei de titrare	Observaţii
Ionul de titrat este mai mobil decât ionul de titrant ($\lambda_A^+ > \lambda_C^+$)		Conductibilitatea electrică a soluţiei scade brusc până la echivalenţă, şi creşte după echivalenţă. Panta celor două segmente de dreaptă este diferită.
Ionul de titrat şi ionul de titrant au mobilităţi apropiate ($\lambda_A^+ \approx \lambda_C^+$)		Conductibilitatea electrică a soluţiei rămâne aproximativ constantă până la punctul de echivalenţă, şi creşte după echivalenţă.
Ionul de titrat este mai puţin mobil decât ionul de titrant ($\lambda_A^+ < \lambda_C^+$)		Conductibilitatea electrică a soluţiei creşte lent până la echivalenţă, şi creşte mult mai brusc după echivalenţă. Panta celor două segmente de dreaptă este diferită.

λ - conductibilitatea echivalentă ionică.

Cu ajutorul volumul de titrant consumat până la echivalenţă (determinat grafic din curbele de titrare) se poate calcula concentraţia titratului (speciei de analizat) din probă utilizând legea echivalenţilor:

$$N_{AB} = \frac{N_{CD} \cdot V_e}{V_{pb}} \qquad \text{(VI.9)}$$

în care: N_{AB} – concentraţia normală a speciei supusă analizei [Echiv.g/L]; N_{CD} – concentraţia normală a titrantului [Echiv.g/L]; V_{pb} – volumul de probă luat în lucru [mL]; V_e – volumul de titrant consumat până la punctul de echivalenţă [mL].

Pentru a înţelege şi mai bine modalitatea în care poate fi estimată aliura curbelor de titrare conductometrică, vom considera reacţia de titrare a HCl cu NaOH. Reacţia care are loc în acest caz este următoarea:

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + HO^-) \rightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O$ (VI.10)

Deoarece, HCl este un acid tare, acesta va disocia total în soluţie astfel că, conductibilitatea iniţială a soluţiei va avea o valoare mare (maximă, în soluţie este prezent ionul de H^+ care are valoarea cea mai mare a conductibilităţii echivalente ionice – v. *tabelul VI.1*). Aliura curbei de titrare este prezentată în *figura VI.5*.

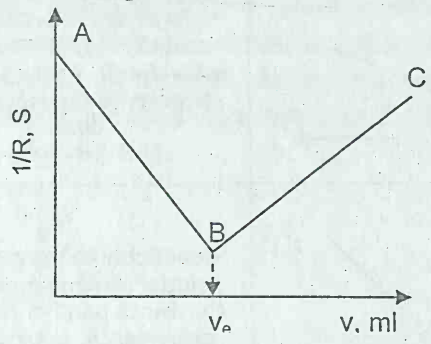


Figura VI.5. Aliura curbei de titrare conductometrică a HCl cu NaOH.

• Până la echivalenţă – conductibilitatea electrică a soluţiei scade datorită neutralizării ionului H^+, prin adăugarea titrantului (porţiunea AB). În urma neutralizării se formează molecule de H_2O care sunt puţin disociate şi nu influenţează conductibilitatea electrică a soluţiei. Scăderea conductibilităţii are loc până când concentraţia ionilor H^+ ajunge la valoarea dată de produsul ionic al apei, adică până la punctul de echivalenţă (punctul B).

• După echivalenţă – în soluţie se adaugă NaOH în exces. Acesta este o bază tare, disociază total şi în consecinţă conductibilitatea soluţiei creşte (porţiunea BC).

Un alt exemplu îl reprezintă titrarea unui acid slab cu o bază tare, de exemplu: acid acetic cu NaOH. Reacţia de titrare în acest caz este:

$CH_3COOH + (Na^+ + HO^-) \rightarrow (CH_3COO^- + Na^+) + H_2O$ (VI.11)

Deoarece acidul acetic este un acid slab, în soluţie el va fi puţin disociat, prin urmare conductibilitatea electrică a soluţiei în momentul iniţial va fi mică (concentraţia ionilor din soluţie este mică). Aliura curbei de titrare în acest caz este prezentată în *figura VI.6*.

• Până la echivalenţă – în primele momente ale titrării conductibilitatea soluţiei scade uşor datorită consumării ionului de H^+ proveniţi din disocierea acidului ($K_a = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$). Acest lucru determină apariţia unui minim pe curba de titrare (care în anumite cazuri nici nu poate fi observat). Continuând titrarea, conductibilitatea soluţiei creşte (porţiunea AB) lent, datorită faptului că în sistem se formează CH_3COONa, care este o sare ce disociază total în soluţie. Pe măsură ce sarea se formează, concentraţia speciilor ionice din

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

soluţie creşte, iar conductibilitatea va creşte şi ea. Această creştere a conductibilităţii electrice a soluţiei este totuşi lentă datorită faptului că, atât ionii de Na^+, cât şi ionii CH_3COO^- au valori mici ale conductibilităţii echivalente ionice [*v. tabelul VI.1*].

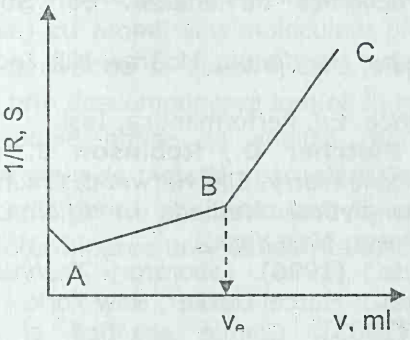


Figura VI.6. Curba de titrare conductometrică a CH_3COOH cu NaOH.

• După echivalenţă – conductibilitatea soluţiei creşte brusc (porţiunea BC), iar această creştere este datorată adăugării NaOH în exces. NaOH este o bază tare, care disociază total în soluţie, iar valorile conductibilităţilor echivalente ionice ale celor doi ioni (Na^+ şi HO^-) sunt mari.

Titrarea conductometrică a acizilor tari şi slabi cu bazelor tari este mai exactă decât titrarea clasică, înlătură eroarea de indicator şi se poate utiliza şi la analiza soluţiilor colorate.

Bibliografie

Anderson J.L., Coury Jr. L.A., Leddy J. (2000). *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. Anal. Chem., 72, p. 4497-4520.

Bard A.J. (2001). *Electrochemical methods: Fundaments and applications*. John Wiley & Sons, New York.

Bard A.J., Rubinstein I. (1995). *Electrochimical Chemistry*, vol. 19. Marcel Dekker Inc., New York.

Bockris J.O'.M., Reddy A.K.N. (1970). *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.

BCU "ION IONESCU DE LA BRAD" UNIVERSITY LIBRARY

Charlot G. (1974). *Chimie Analytique Quantitative. I: Méthodes Chimiques et Physico-chimique*. Masson et Cie, Paris.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Dăneţ A.F. (1996). *Metode electrochimice de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Doniga E. (2005). *Tehnici electroanalitice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Greet R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., Robinson J. (1985). *Instrumental Techniques in Electrochemistry*. Ellis Harwood, Chichester.

Kalvoda R. (eds.) (1987). *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. Plenum Press, New York.

Kissinger P.T., Heineman W.R. (Eds.) (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). Marcel Dekker, New York.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Naşcu H.I., Jantschi L. (2006). *Chimie analitică şi instrumentală*. Ed. Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca.

Oniciu L. (1977). *Chimie Fizică. Electrochimie*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

Rubenstein I. (Ed.) (1995). *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Marcel Dekker, New York.

Sawyer D.T., Sobkowiak A., Roberts Jr. J.L. (1995). *Electrochemistry for Chemists* (2nd ed.). Wiley, New York.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Yeager E., Salkind J. (eds.) (1978). *Techniques of Electrochemistry*, vol. 1-3. Wiley – Interscience, New York.

Wilson C.L., Wilson D.W. (1962). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, Amsterdam.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR IBRARY

VII.
METODE OPTICE DE ANALIZĂ

Metodele optice (metodele spectrometrice) sunt metode instrumentale de analiză bazate pe studiul interacţiunii radiaţiei eletromagnetice (radiaţiei luminoase) cu atomii sau moleculele probei de analizat. Denumirea acestor metode derivă de la spectru care, iniţial, desemna ansamblul de imagini obţinute prin descompunerea luminii în radiaţiile componente.

Metodele optice de analiză reprezintă cel mai cuprinzător şi mai important grup de metode instrumentale în chimia analitică, acestea putând fi utilizate atât pentru analiza calitativă, analiza cantitativă şi structurală, cât şi pentru determinarea unor constante fizice şi în studii cinetice.

VII.1.
CARACTERISTICILE RADIAŢIEI ELECTROMAGNETICE

Radiaţia electromagnetică reprezintă o formă de energie care rezultă prin interacţiunea a două câmpuri oscilante, unul electric şi unul magnetic, care coexistă simultan în spaţiu şi se generează reciproc. Oscilaţiile celor două câmpuri sunt sincrone (oscilează în fază), se realizează în plane perpendiculare pe direcţia de propagare a radiaţiei [figura VII.1].

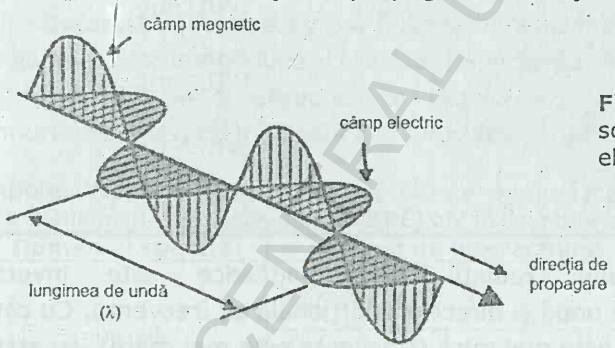


Figura VII.1. Reprezentarea schematică a unei radiaţii electromagnetice.

Din această cauză, radiaţia electromagnetică manifestă atât proprietăţi de undă, cât şi de corpuscul, adică are un caracter dual. Pentru descrierea proprietăţilor radiaţiilor electromagnetice, atât cele de undă, cât şi cele de corpuscul, se folosesc o serie de mărimi prezentate în *tabelul VII.1*. Pe baza acestor mărimi, radiaţiile electromagnetice pot fi grupate în mai multe domenii spectrale [*tabelul VII.2*], pentru fiecare domeniu spectral fiind utilizat un anume tip de aparat pentru a genera sau detecta radiaţiile. Fiecărui domeniu spectral îi corespund anumite tipuri specifice de interacţiuni specifice ale radiaţiei electromagnetice cu componentele probei de analizat.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul VII.1. Mărimi utilizate pentru caracterizarea proprietăţilor radiaţiilor electromagnetice.

	Mărime	Simbol	Definiţie
Proprietăţi ondulatorii	Lungimea de undă	λ	Cea mai mică distanţă dintre două puncte care oscilează în faze identice. Se măsoară în m, cm, μm sau Å (10^{-8} cm).
	Frecvenţa	ν	Reprezintă numărul de oscilaţii în unitatea de timp. Se măsoară în Hz sau s^{-1}.
	Numărul de undă	$\bar{\nu}$	Reprezintă numărul de oscilaţii pe unitatea de lungime. Se măsoară în cm^{-1}.
	Intensitatea radiaţiei	I	Este energia fluxului care traversează unitatea de suprafaţă în unitatea de timp.
Proprietăţi corpusculare	Energia cuantei radiaţiei	$E = h \cdot \nu$	Reprezintă energia fotonilor care alcătuiesc radiaţia electromagnetică h – constanta lui Plan $h = 6{,}624 \cdot 10^{-27}$ ergi·s

O.VII-1. Deoarece frecvenţa (ν) poate fi corelată atât cu lungimea de undă (λ), cât şi cu numărul de undă ($\bar{\nu}$), relaţia lui Plank poate fi scrisă şi sub alte forme, şi anume:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad \text{(VII.1-a)}$$

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \qquad \text{(VII.1-b)}$$

$$\nu = c \cdot \bar{\nu} \qquad \text{(VII.2-a)}$$

$$E = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \qquad \text{(VII.2-b)}$$

în care: c – viteza de propagare a luminii în vid ($3 \cdot 10^8$cm/s).

Deoarece energia unei radiaţii electromagnetice este invers proporţională cu lungimea de undă şi direct proporţională cu frecvenţa. Cu cât lungimea de undă a radiaţiei este mai mică (frecvenţa este mai mare), cu atât energia transportată de fluxul de fotoni este mai mare.

Tabelul VII.2. Domeniile spectrale ale radiaţiilor electromagnetice.

Domeniul spectral	Lungimea de undă	E [kcal/mol]
Radiaţii Υ	10^{-4} – 10^{-1} Å	10^9
Radiaţii X	10^{-1} – 10^2 Å	
Ultraviolet	10 – 400 nm	
Vizibil	400 – 780 nm	
Infraroşu	0,78 – 1000 μm	
Microunde	0,1 – 100 cm	
Unde radio	1 – 10^3 m	10^{-9}

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VII.2.
INTERACŢIUNEA RADIAŢIILOR ELECTROMAGNETICE CU SISEMELE CHIMICE

La interacţiunea radiaţiei electromagnetice cu sistemele chimice (proba de analizat) pot avea loc diverse fenomene în care sunt evidenţiate, fie caracterul de undă al radiaţiei, fie caracterul de corpuscul al acesteia. În funcţie de natura lor, interacţiunile dintre radiaţia electromagnetică şi proba de analizat pot fi:

- Elastice – care evidenţiază predominant caracterul ondulatoriu al radiaţiilor electromagnetice (exemple: difuzia, difracţia, refracţia etc.).
- Neelastice – în care se manifestă predominant natura corpusculară a radiaţiei electromagnetice (exemplu: absorbţia şi emisia radiaţiilor).

Deoarece fiecare tip de interacţiune stă la baza unui anumit grup de metode optice de analiză, este important să vedem care sunt caracteristicele principale ale acestor interacţiuni.

Interacţiunile elastice (cvasi-elastice) – în urma interacţiunilor elastice ale radiaţiei electromagnetice cu particulele probei de analizat nu au loc modificări ale energiei radiaţiei şi deci a frecvenţei acesteia, ci numai o schimbare a direcţiei de propagare. De asemenea, în urma interacţiunilor elastice nu se modifică nici energia şi nici structura probei de analizat.

Interacţiunile elastice pot fi descrise utilizând proprietăţile ondulatorii ale radiaţiei electromagnetice, cele mai importante dintre acestea fiind: reflexia, refracţia, difuzia şi difracţia. În *tabelul VII.3.* sunt prezentate cele mai importante interacţiuni elastice şi metodele de analiză corespunzătoare.

Tabelul VII.3. Metode de analiză bazate pe interacţiunile elastice dintre radiaţiile electromagnetice şi proba de analizat.

Domeniul spectral	Tipul de interacţiune	Metoda de analiză
Vizibil	Refracţie	Refractometria, Microscopia optică
	Difuzie	Nefelometria Turbidimetria
	Rotaţia planului luminii polarizate	Polarimetria
Radiaţii X	Difracţie	Difracţia cu raze X

Metodele de analiză bazate pe interacţiuni elastice ale radiaţiei electromagnetice cu proba de analizat nu fac parte din categoria metodelor spectrometrice de analiză, deoarece în acest caz nu are practic loc un schimb de energie.

Interacţiunile neelastice – aceste interacţiuni stau la baza celor mai multe metode optice de analiză. În acest caz se manifestă, în principal,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fenomene de absorbţie şi emisie a radiaţiilor de către particulele probei de analizat, fenomene acompaniate de un transfer de energie bine definit între radiaţie şi probă.

Conform mecanicii cuantice, orice specie chimică (atom, ion sau moleculă) este stabilă numai în anumite stări staţionare, caracterizate de valori bine definite ale energiei sistemului (nivele energetice). Starea staţionară cu energia cea mai mică se numeşte starea fundamentală, iar toate celelalte stări staţionare cu energii mai mari decât energia stării fundamentale se numesc stări excitate.

Tranziţia (trecerea) sistemului chimic dintr-o stare staţionară în alta se poate face prin primirea (absorbţia) sau cedarea (emisia) unor cantităţi discrete (discontinue) de energie. Prin absorbţie de energie, atomii sau moleculele sistemului chimic analizat trec într-o stare energetică superioară (excitată). Energia primită (absorbită) poate fi sub forma unui flux de radiaţii electromagnetice, energie termică, curent electric sau energia unor particule accelerate. La revenirea sistemului chimic în starea de energie inferioară, energia absorbită se emite (se eliberează), fie sub forma unui flux de fotoni (tranziţie radiativă), fie sub formă de energie termică (fenomen de relaxare neradiativă). Reprezentarea schematică a celor două fenomene este ilustrată în *figura VII.2*.

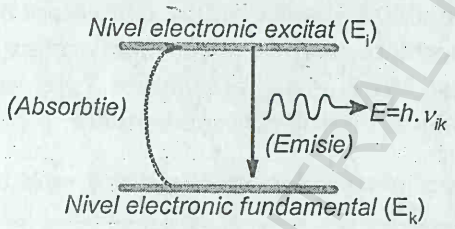


Figura VII.2. Reprezentarea schematică a fenomenului de absorbţie şi emisie a radiaţiilor electromagnetice.

Diferenţa de energie (ΔE) a stărilor implicate în tranziţie se numeşte energie de tranziţie şi aceasta depinde de frecvenţa sau lungimea de undă a radiaţiei electromagnetice absorbite sau emise de către particulele probei de analizat:

$$\Delta E = E_n - E_0 = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \qquad \text{(VII.3)}$$

în care: E_0, E_n – energiile stării staţionare inferioare, respectiv superioare; h – constanta lui Plank; ν - frecvenţa radiaţiei; c – viteza de propagare a luminii; λ - lungimea de undă a radiaţiei.

Imaginea fiecărei tranziţii între două nivele discrete de energie reprezintă o *l*inie spectrală, care este caracterizată prin frecvenţa (ν) sau lungimea de undă (λ) a radiaţiei:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \qquad \text{(VII.4-a)}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{\Delta E} \qquad \text{(VII.4-b)}$$

în care: c – viteza de propagare a luminii în vid; h – constanta lui Plank; ΔE – diferenţa de energie dintre stările staţionare între care are loc tranziţia.

Totalitatea liniilor spectrale, corespunzătoare tranziţiilor între anumite stări energetice ale particulelor probei de analizat (atomi, ioni sau molecule), ordonate în funcţie de energie, lungimea de undă sau frecvenţa radiaţiilor electromagnetice alcătuiesc spectrul probei de analizat.

Tabelul VII.4. Principalele metode optice de analiză bazate pe interacţii neelastice între radiaţia electromagnetică şi proba de analizat.

Metoda spectrometrică de analiză		Domeniul spectral	Tip de tranziţie
Spectrometria atomică	de emisie	UV – VIS	Tranziţii ale electronilor atomici din straturile externe (straturile de valenţă)
	de absorbţie	UV – VIS	
	de fluorescenţă	UV – VIS	
	de fluorescenţă	radiaţii X	Tranziţii ale electronilor atomici din straturile interne
Spectrometria moleculară	de absorbţie	UV – VIS	Tranziţii ale electronilor moleculari din straturile de valenţă (straturile externe)
		IR	Vibraţia moleculelor
		microunde	Rotaţia moleculelor
	de fluorescenţă	UV - VIS	Tranziţii ale electronilor moleculari
	RES	microunde	Orientări ale spinului electronic în câmp magnetic extern
	RMN	unde radio	Orientări ale spinului nuclear în câmp magnetic extern

În funcţie de direcţia tranziţiilor energetice, spectrele pot fi:

- de absorbţie – atunci când tranziţiile au loc de pe nivelele energetice inferioare pe cele superioare;
- de emisie – atunci când tranziţiile au loc de pe nivelele energetice superioare pe cele inferioare.

Spectrele furnizează atât informaţii calitative, cât informaţii cantitative despre proba supusă analizei. Astfel, frecvenţa sau lungimea de undă a liniilor spectrale înregistrate depind de natura probei sau de natura elementelor sale structurale, în timp ce intensitatea liniei spectrale depinde de concentraţia speciei de analizat. Informaţii structurale calitative pot fi furnizate şi de întreg spectrul care, în raport cu natura probei analizate, poate fi considerat o amprentă a acesteia.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În *tabelul VII.4* şi în *figura VII.3* sunt prezentate principalele metode optice de analiză care au la bază interacţiunile neelastice (fenomene de absorbţie sau emisie) dintre radiaţia electromagnetică şi particulele probei de analizat (atomi, ioni sau molecule). Toate aceste metode, care au la baza înregistrarea şi interpretarea spectrelor corespunzătoare probei analizate, se numesc generic metode spectrometrice de analiză.

VII.3.
CLASIFICAREA METODELOR SPECTROMETRICE DE ANALIZĂ

Datorită numărului mare de metode spectrometrice de analiză şi a numeroaselor lor aplicaţii analitice, o clasificare generală a acestor metode este destul de dificil de realizat.

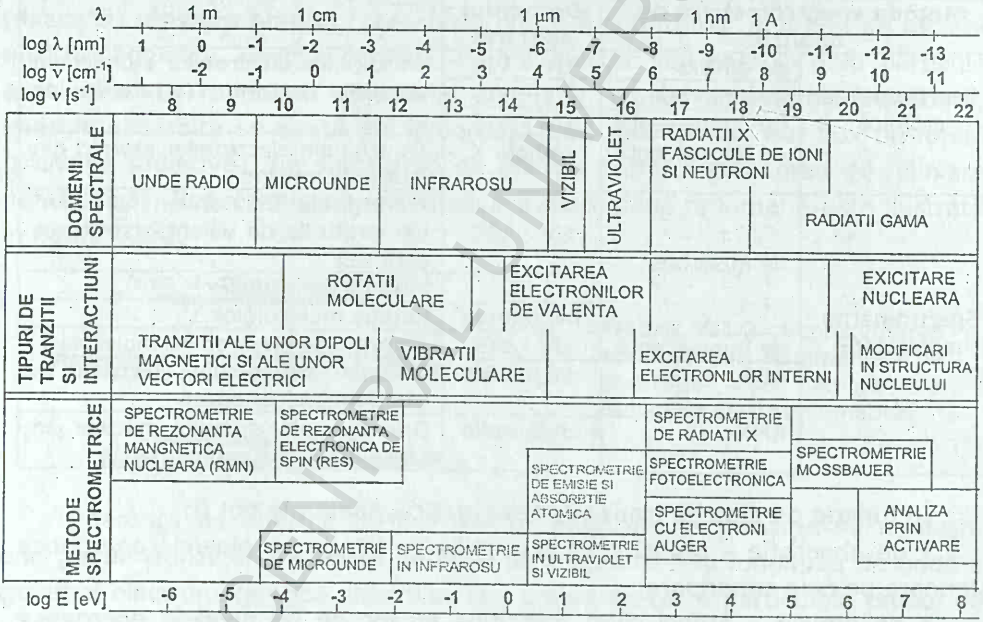


Figura VII.3. Clasificarea operaţională a metodelor spectrometrice de analiză.

Principalele criterii de clasificare a metodelor spectrometrice de analiză sunt următoarele:

(i) natura sistemului chimic analizat care interacţionează cu radiaţia electromagnetică:

- **spectrometrie atomică** – când sistemul chimic analizat este alcătuit din atomi şi / sau ioni monoatomici;
- **spectrometrie moleculară** – când sistemul chimic supus analizei este alcătuit din molecule.

BCU MIHAI EMINESCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(ii) domeniul spectral investigat:

• **spectrometria de UV-VIS** - când domeniul spectral studiat este ultraviolet – vizibil (UV-VIS);

• **spectrometria de IR** - când domeniul spectral studiat este domeniul infraroşu (IR);

• **spectrometria de raze X** - când domeniul spectral studiat este domeniul radiaţiilor X etc.

(iii) natura interacţiunii dintre radiaţia electromagnetică şi componenţii probei de analizat:

• **spectrometria de absorbţie** – include metodele de analiză bazate pe fenomenele de absorbţie a radiaţiilor electromagnetice;

• **spectrometria de emisie** – include metodele de analiză bazate pe fenomenele de emisie a radiaţiei electromagnetice.

VII.4.
APARATURA UTILIZATĂ ÎN ANALIZA SPECTROMETRICĂ

Aparatele utilizate în metodele spectrometrice de analiză se numesc generic spectrometre şi sunt alcătuite din cinci componente de bază: sursa spectrală; dispozitiv de introducere a probei; selector de radiaţii; detector şi sistem de amplificare şi înregistrare a semnalului. În funcţie de fenomenul optic investigat, spectrometrele pot fi de absorbţie sau de emisie – schemele bloc pentru fiecare caz în parte sunt prezentată în *figura VII.4*.

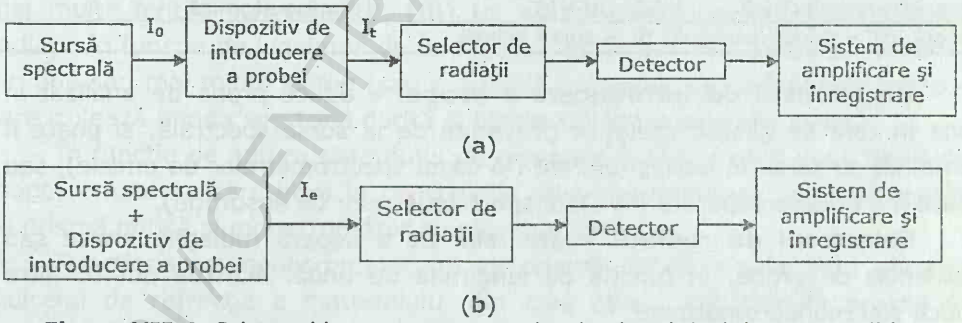


Figura VII.4. Schema bloc a spectrometrelor de absorbţie (a) şi emisie (b).

Se poate observa că în cazul spectrometrelor de absorbţie sursa spectrală şi dispozitivul de introducere a probei sunt unităţi separate, pe când în spectrometrele de emisie, acestea sunt cumulate într-o singură unitate. Mai mult, în spectrometria de absorbţie, semnalul măsurat este raportul dintre intensitatea radiaţiei transmise şi a celei incidente (I_t/I_0), în timp ce în cazul emisiei se măsoară intensitatea radiaţiei emise (I_e).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sursa de radiaţii electromagnetice (sursa spectrală) – are rolul de a emite radiaţii electromagnetice (fotoni) într-un anumit domeniu spectral. Emisia trebuie să fie stabilă în timp şi reproductibilă, iar intensitatea radiaţiilor emise de sursa spectrală trebuie să fie constantă şi corespunzătoare. În metodele spectrometrice de analiză se folosesc două tipuri de surse spectrale:

- surse continue (surse policromatice) – emit radiaţii într-un domeniu larg de lungimi de undă;
- surse liniare (monocromatice) – emit radiaţii de anumite lungimi de undă, selectate (caracteristice).

În *tabelul VII.5* sunt prezentate câteva dintre cele mai frecvent utilizate surse de radiaţii în metodele spectrometrice de analiză. Trebuie precizat faptul că sursele de radiaţii diferă semnificativ în cazul spectrometrelor de absorbţie faţă de cele de emisie, atât ca şi construcţie, cât şi ca principiu de funcţionare.

Tabelul VII.5. Surse de radiaţii utilizate în spectrometrie.

Sursa de radiaţii	Domeniul spectral	Metoda spectrometrică
Lampa cu H_2 sau D_2	SC: 160 – 380 nm	Absorbţia moleculară în UV
Lampa cu wolfram	SC: 320 – 2400 nm	Absorbţia moleculară în VIS
Lampa Nernst	SC: 0,4 – 20 μm	Absorbţia moleculară în IR
Sursa Globar	SC: 1 – 40 μm	Absorbţia moleculară în IR
Lampa cu catod cavitar	SL: UV - VIS	Absorbţia atomică
Lampa cu vapori de Hg	SL: UV - VIS	Fluorescenţă moleculară
Laserul	SL: UV - VIS	Absorbţie atomică şi moleculară; fluorescenţă
Flacăra	SC: UV - VIS	Emisie atomică
Plasma	SC: UV - VIS	Emisie atomică
Descărcarea electrică	SC: UV-VIS	Emisie atomică

Notaţii: SC – sursă continuă; SL – sursă liniară.

Dispozitivul de introducere a probei – aduce proba de analizat în zona în care se găsesc radiaţiile provenite de la sursa spectrală, şi poate fi combinat cu sursa în aceiaşi unitate (în cazul spectrometrelor de emisie), sau poate fi o unitate separată (în cazul spectrometrelor de absorbţie).

Selectorul de radiaţii – are rolul de a separa radiaţiile emise sau transmise de probă, în funcţie de lungimea de undă. Acestea pot fi: filtre optice sau monocromatoare.

1. Filtrele optice – selectează radiaţiile dintr-un domeniu mai mult sau mai puţin îngust al spectrului (o bandă de radiaţii). De aceea principala caracteristică a filtrelor optice este lărgimea efectivă a benzii, care reprezintă domeniul de lungimi de undă pentru care intensitatea radiaţiei transmise este cel puţin jumătate din valoarea sa maximă. În funcţie de modul de selectare a radiaţiilor filtrele optice pot fi:

BCU CLUJ - UNIVERSITY LIBRARY

• Filtre de absorbţie – permit selectarea unei anumite benzi spectrale prin absorbţia radiaţiilor de alte lungimi de undă. Absorbţia radiaţiilor este realizată de substanţe colorate fixate pe un suport solid optic transparent (de exemplu: gelatină, sticlă, material plastic etc.). Filtrele de absorbţie permit selectarea radiaţiilor cu o lăţime a benzii spectrale cuprinsă între 20 şi 50 nm.

• Filtre de interferenţă – constau din unul sau mai multe straturi de material dielectric transparent, acoperite pe ambele feţe cu un film metalic semitransparent şi parţial reflectant (de obicei argint). Datorită acestei construcţii, o parte din radiaţii va trece prin filtru neafectată, pe când o altă parte va suferi mai întâi o reflecţie între cele două straturi de film metalic care acoperă materialul dielectric. Cele două fascicule de radiaţii vor interfera constructiv sau distructiv, iar prin filtru va fi transmisă numai radiaţia cu lungimea de undă care permite o interferenţă constructivă. Lărgimea efectivă a benzii spectrale transmisă de filtrele de interferenţă este de 5–10 nm, însă poate ajunge şi la fracţiuni de nm atunci când filtrele sunt confecţionate dintr-un număr mare de straturi.

2. Monocromatorul – este un dispozitiv optic complex care separă radiaţiile policromatice în funcţie de lungimea de undă şi permit obţinerea unor radiaţii cu o bandă spectrală îngustă, practic monocromatică. Cu alte cuvinte, monocromatorul transformă o sursă policromatică într-o sursă monocromatică, permiţând variaţia continuă a lungimii de undă selectate.

În general, monocromatoarele sunt alcătuite din: (**i**) o fantă de intrare – prin care pătrunde radiaţia policromatică de la sursă; (**ii**) un colimator sau mai multe lentile convergente; (**iii**) un sistem de dispersie – care separă radiaţia în funcţie de lungimea de undă; (**iv**) un sistem de focalizare – alcătuit din una sau mai multe lentile (sau o oglindă concavă); (**v**) o fantă de ieşire – care izolează banda spectrală dorită şi blochează toate celelalte radiaţii.

În funcţie de natura sistemului de dispersie folosit, există două tipuri de monocromatoare care intră în construcţia unui spectrometru: monocromator cu prismă optică şi monocromator cu reţea de difracţie.

Funcţionarea monocromatorului cu prismă optică are la bază variaţia indicelui de refracţie a materialului din care este confecţionată prisma în funcţie de lungimea de undă a radiaţiilor [*figura VII.5-a*]. Pentru construcţia acestor monocromatoare se folosesc materiale optic transparente într-un domeniu spectral cât mai larg, cum ar fi: sticla – pentru domeniul VIS, cuarţul – pentru domeniul UV, NaCl sau KBr – pentru domeniul infraroşu.

Monocromatoarele cu reţea de difracţie sunt cele mai frecvent utilizate şi acoperă întregul domeniu spectral de la IR la UV. Acest tip de monocromatoare sunt construite dintr-o placă de sticlă sau metalică (care

reprezintă reţeaua de difracţie [figura VII.5-b] pe care sunt trasate un număr mare de striaţii (zgârieturi) paralele. Dispersia radiaţiilor în acest caz se datorează modificării unghiului de difracţie a radiaţiilor reflectate în funcţie de lungimea de undă a radiaţiei incidente.

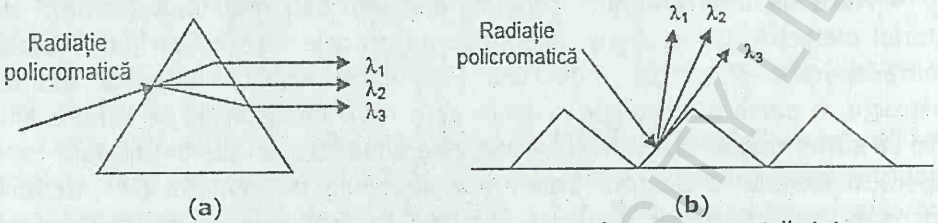


Figura VII.5. Dispersia radiaţiilor electromagnetice în prisma optică (a) sau pe o reţea de difracţie (b).

Detectori de radiaţii – sunt dispozitive care detectează energia radiantă şi o transformă într-o altă formă de energie, ce poate fi măsurată cu uşurinţă. Pentru a funcţiona eficient detectorii trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

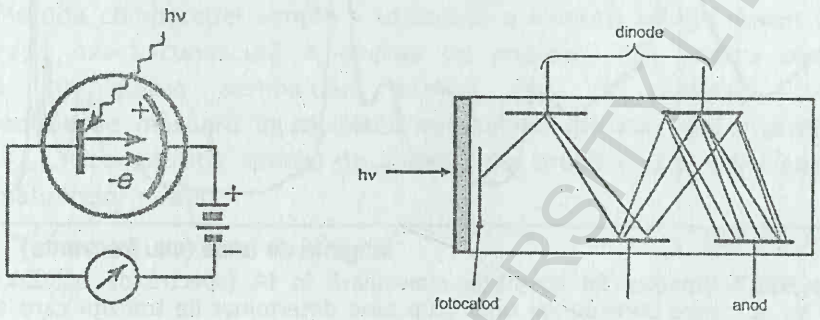
- să aibă o sensibilitate mare şi un zgomot de fond cât mai mic;
- să aibă un timp scurt de răspuns;
- răspunsul dat să fie stabil în timp;
- să existe o dependenţă liniară între răspunsul detectorului şi intensitatea radiaţiei recepţionate;
- răspunsul să nu depindă de lungimea de undă a radiaţiei.

Pentru domeniul spectral UV–VIS cel mai frecvent sunt utilizaţi detectori fotoelectrici (celule fotoelectrice sau fotomultiplicatorii) care transformă energia luminoasă într-un curent electric proporţional.

- Celula fotoelectrică [figura VII.6-a] funcţionează pe baza efectului fotoelectric extern. Aceasta este construită dintr-un tub de sticlă vidat, în interiorul căruia se află un fotocatod (-) (confecţionat din Cs, Ag, Ni, Pt sau aliaj metalic) care poate emite electroni sub acţiunea luminii şi un anod (+). Atunci când este iluminat catodul eliberează electroni, generând astfel un curent electric care este proporţional cu intensitatea radiaţiei incidente şi care este măsurat cu ajutorul unui ampermetru. Din păcate, celulele fotoelectrice necesită un timp de răspuns destul de mare şi răspunsul obţinut nu este foarte stabil în timp.
- Fotomultiplicatorul [figura VII.6-b] constă dintr-un tub vidat în care se găseşte un catod fotoemisiv şi o succesiune de electrozi (dinode) care au proprietatea emisiei secundare de electroni. Atunci când radiaţia incidentă ajunge la catod, acesta eliberează electroni. Electronii astfel eliberaţi, sunt

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

focalizaţi în câmp electrostatic şi sunt accelerați spre prima dinodă, care permite emisia mai multor electroni pentru fiecare electron iniţial. Acest proces se repetă pentru fiecare dinodă în parte, iar electronii rezultaţi după ciocnirea ultimei dinode sunt colectaţi apoi de anod. Se obţine astfel un curent electric care este direct proporţional cu intensitatea radiaţiei incidente şi cu factorul de multiplicare a fotomultiplicatorului utilizat.



(a) (b)

Figura VII.6. Detectori de radiaţii utilizaţi în domeniul UV–VIS: (a) celula fotoelectrică; (b) fotomuiltiplicatorul.

Fotomultiplicatorii prezintă marele avantaj că permit o amplificare a curentului electric obţinut de $10^5 - 10^6$ ori.

Pentru domeniul spectral IR, cel mai frecvent sunt utilizaţi detectorii termici, care transformă energia radiantă în energie termică şi măsoară apoi variaţiile de temperatură. Detectorii folosiţi în acest caz sunt: termocupluri, termorezistenţe şi celule pneumatice.

Înregistratorul – permite vizualizarea semnalului analitic provenit de la detector, vizualizare care poate fi realizată prin: (**i**) poziţia acului indicator pe o scală gradată; (**ii**) afişaj electronic; (**iii**) înregistrarea spectrului. Trebuie precizat faptul că, semnalul electric furnizat de detector poate fi măsurat fără amplificare, dar de cele mai multe ori se preferă amplificarea prealabilă a semnalului, pentru a mări sensibilitatea determinărilor experimentale.

VII.5.
APLICAŢII ANALITICE ALE METODELOR SPECTROMETRICE DE ANALIZĂ

Metodele spectrometrice pot fi utilizate pentru determinarea compoziţiei calitative şi cantitative a probelor de analizat, utilizare care are la bază dependenţa semnalului analitic măsurat (semnalul de răspuns) de natura şi concentraţia speciilor de analizat din probă. În metodele spectrometrice de analiză, semnalul de răspuns este spectrul [*figurile VII.7* şi *VII.8*]. Un spectru

materializează grafic imaginea tuturor tranziţiilor ce au loc la interacţiunea radiaţiei electromagnetice cu componenţii (atomi, ioni sau moleculele) probei de analizat.

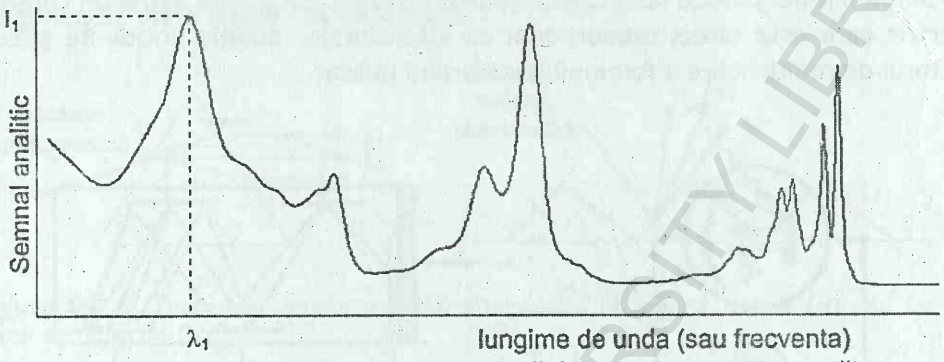


Figura VII.7. Spectru de absorbţie moleculară în IR (spectru de bandă). Fiecare bandă de absorbţie corespunde unui grup bine determinat de tranziţii care au loc la interacţiunea probei cu radiaţia electromagnetică.

Poziţia semnalelor analitice (picurilor spectrale) în spectru, caracterizate de o anumită lungime de undă (λ_1) sau o anumită frecvenţă, depinde de natura speciilor din proba de analizat implicate în interacţiunea cu radiaţia electromagnetică, şi permit identificarea acestora. Astfel, analiza calitativă presupune compararea poziţiilor semnalelor analitice din spectrul înregistrat experimental, cu valorile existente în tabele şi identificarea tipurilor de atomi sau molecule din proba analizată.

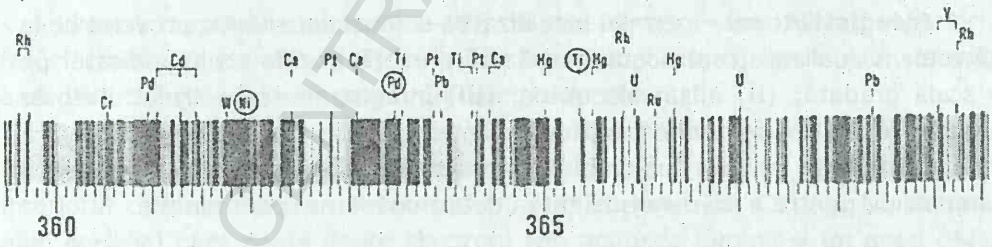


Figura VII.8. Spectru de emisie atomică (spectru de linii). Fiecare linie spectrală din spectru corespunde la o tranziţie care are loc la interacţiunea radiaţiei electromagnetice cu componenţii (atomi, ioni sau molecule) probei analizate

Analiza cantitativă are la bază măsurarea intensităţii (I_1) semnalului analitic, care, în majoritatea metodelor spectrometrice, este direct proporţional cu concentraţia speciei de analizat din probă. Din punct de vedere experimental, analiza cantitativă se poate efectua prin:

- metode directe;
- metode indirecte (titrări instrumentale).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metodele directe de analiză cantitativă – se caracterizează prin faptul că sunt metode relative (comparative) care necesită o etalonare prealabilă a aparaturii, etalonare care se realizează cu ajutorul unei soluţii etalon (soluţie de concentraţie cunoscută). Cele mai frecvent folosite metode directe de analiză cantitativă sunt: metoda comparaţiei simple; metoda adaosului şi metoda curbei de etalonare.

• Metoda comparaţiei simple – utilizează o singură soluţie etalon (cu o concentraţie exact cunoscută a speciei de analizat, c_e), pentru care se măsoară intensitatea semnalului analitic (I_e). În aceleaşi condiţii experimentale se măsoară intensitatea semnalului analitic pentru proba de analizat (I_x). Concentraţia speciei de analizat din probă (c_x) se calculează pe baza următoarelor relaţii:

$$I_e = k.C_e \qquad \text{(VII.5-a)}$$

$$I_x = k.C_x \qquad \text{(VII.5-b)}$$

$$\frac{I_e}{I_x} = \frac{C_e}{C_x} \quad \text{(VII.6-a)} \quad \Rightarrow \quad C_x = C_e \frac{I_x}{I_e} \quad \text{(VII.6-b)}$$

în caree: k – constantă de proporţionalitate.

• Metoda adaosului (metoda adiţiilor standard) – este utilizată în cazul probelor complexe, atunci când interferenţele datorate efectului de matrice (a celorlalţi componenţi prezenţi în proba de analizat) sunt mari şi nu pot fi eliminate printr-o metodă convenabilă. În acest caz, peste soluţia probei de analizat de concentraţie c_x, pentru care intensitatea semnaului analitic este I_x, se adaugă o cantitate cunoscută dintr-o soluţie etalon (c_e) şi se măsoară intensitatea semnalului obţinut (I_{x+e}). Concentraţia probei analizate (c_x) se calculează cu ajutorul relaţiilor:

$$I_{x+e} = k \times (C_x + C_e) \qquad \text{(VII.7-a)}$$

$$I_x = k \times C_x \qquad \text{(VII.7-b)}$$

$$\frac{I_{x+e}}{I_x} = \frac{C_x + C_e}{C_x} \quad \text{(VII.8-a)} \quad \Rightarrow \quad C_x = C_e \times \left(\frac{I_x}{I_{x+e} - I_e} \right) \quad \text{(VII.8-b)}$$

în care: k – constantă de proporţionalitate.

• Metoda curbei de etalonare – este cea mai frecvent utilizată metodă în analiza cantitativă şi presupune parcurgerea a două etape: (**i**) trasarea curbei de etalonare – se realizează prin măsurarea intensităţii semnalului analitic pentru 4–6 soluţii etalon (de concentraţie exact cunoscută), urmată de reprezentarea grafică a valorilor obţinute [*figura VII.9*]; (**ii**) determinarea concentraţiei probei de analizat prin interpolare liniară grafică [*figura VII.9*].

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Această metodă are avantajul că permite compararea probei de analizat cu mai multe soluţii etalon (de concentraţie cunoscută), ceea ce duce la o precizie mai ridicată a determinărilor experimentale.

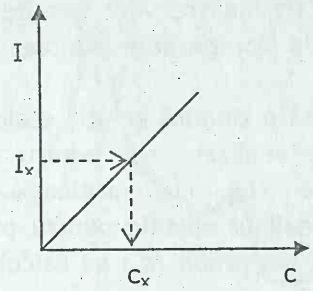


Figura VII.9. Aliura curbei de etalonare în cazul metodelor spectrometrice.

Metodele indirecte de analiză cantitativă (titrările spectrometrice) – în acest caz se urmăreşte variaţia intensităţii semnalului analitic în funcţie de volumul de titrant adăugat, pe parcursul unei titrări. Cu ajutorul datelor experimentale obţinute se reprezintă grafic curba de titrare, din care se determină volumul de titrant consumat până la echivalenţă, iar cu ajutorul acestei valori se calculează concentraţia speciei de analizat din probă, utilizând legea echivalenţilor.

Titrările spectrometrice pot fi utilizate în spectrometria de absorbţie moleculară în UV – VIS şi în cazul metodelor bazate pe difuzia luminii, şi au avantajul că nu necesită compararea probei de analizat cu alte soluţii etalon, de concentraţie cunoscută.

Bibliografie

Alpert N.T., Kaser W.E., Szimanski H.I. (1964). *IR Theory and Practics of Infrared Spectroscopy*. Plenum Press, New York.

Avram M., Mateescu Gh.D. (1966). *Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimica organică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Baiulescu G.E., Născuţiu T. (1974). *Metode fizice de analiză a urmelor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Becker-Ross H., Okruss M., Florek S., Heitmann U., Huang M.D. (2002). *Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured background in flame atomic absorption spectrometry*. Spectrochim. Acta Part B, 57, p. 1493-1508.

Bîlbă D., Bulgariu L. (2005) *Metode spectrometrice de analiză, Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.
Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.
Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.
Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.
Butucelea A. (1984). *Tehnici noi în spectroscopie*. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.
Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
Crompton A.T. (1996). *Determination of Anions. A Guide for the Analytical Chemist*. Springer, Berlin.
Damian Gh. (2003). *Tehnici de analiză*. Ed. Universităţii de Nord, Baia Mare.
Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.
Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.
Ebdon L., Evans E.H., Fisher A., Hill S.J. (1998). *Analytical Atomic Spectrometry*. John Wiley & Sons, Chichester.
Eliasevici M.A. (1966). *Spectroscopia atomică şi moleculară*. Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti.
Fry R.C., Denton M.B. (1979). *Molecular absorption spectra of complex matrices in premixed flames*. Anal. Chem., 51, p. 266-282.
Greenfield S., Jones I.L.I., Berry C.T. (1964). *High pressure plasmas as spectroscopic emission sources*. Analyst, 89, p. 713–720.
Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.
Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Inc., Boston.
Hasegawa T. (2003). *Chemometrics for spectroscopic analysis*. Anal. Bioanal. Chem., 375, p. 18–19.
Iorga N. (1985). *Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor*. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
Luca C. (1972). *Metode electrochimice şi optice de analiză*. Univ. Bucureşti.
Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Lupu I., Grigorescu F., Lupu L. (1986). *Analiza instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Macarovici C.Gh. (1979). *Analiza chimică cantitativă anorganică*. Ed. Academiei RSR.
Meier R.J. (2007). *Calculating the vibrational spectra of molecules: An introduction for experimentalists with contemporary examples*. Vibrational Spectroscopy, 43, p. 26–37.
Mocanu R., Simion C., Dulman V. (1983). *Analiza unor elemente rare, majore sau în urme*. Litogr. I.P. Iaşi.
Montaser A., Golightly D.W. (Eds.) (1992). *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectromety* (2nd ed). VCH Publishers, Inc., New York.

Naşcu H.I., Jantschi L. (2006). *Chimie analitică şi instrumentală*, Ed. Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

Radziuk B., Romanova N.P., Thomassen Y. (1999). *Evaluation of internal standardisation in electrothermal atomic absorption spectrometry*. Anal. Commun., 36, p. 13–16.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Skoog D.A. (1985). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia.

Smales A.A., Wager L.R. (eds.) (1960). *Methods in Geochemistry*. Interscience, New York.

Sommer L. (1989). *Analytical Absorption Spectrometry in the Visible and Ultraviolet*. Akademiai Kaido, Budapest.

Ştefănescu M. (1998). *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică*. Ed. Politehnica, Timişoara.

Welz B. (1986). *Abuse of the analyte addition technique in atomic absorption spectrometry*. Fresenius Z. Anal. Chem., 325, p. 95-104.

Welz B., Sperling M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry* (3rd ed.). Weinheim, Wiley-VCH, New York.

Wibetoe G., Langmyhr F.J. (1984). *Spectral interferences and background overcompensation in zeeman-corrected atomic absorption spectrometry: Part 1. The effect of iron on 30 elements and 49 element lines*. Anal. Chim. Acta, 165, p. 87-102.

Winefordner J.D., Vickers T.J. (1964). *Atomic fluorescence spectroscopy as a means of chemical analysis*. Anal. Chem. 36, p. 161-172.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. van Nostrand comp., New York.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VIII.
SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ

Spectrometria de emisie atomică este o metodă de analiză calitativă şi cantitativă care are la bază interpretarea spectrelor de emisie generate de către atomii probei de analizat aflaţi în stare liberă, în condiţii bine determinate de excitare. Această metodă se aplică cu succes la determinarea unor metale din diverse probe complexe, aflate atât în stare lichidă, cât şi 7n stare solidă.

VIII.1.
CONSIDERAII TEORETICE

Spectrele de emisie apar ca urmare a tranziţiilor la care participă electroni din straturile exterioare (electroni de valenţă) ai atomilor probei de analizat, aduşi în prealabil în stare de vapori. Pentru obţinerea unui spectru de emisie atomică este necesar ca:

- atomii probei de analizat să fie sub formă de atomi liberi – se realizează prin aducerea probei la o temperatură suficient de mare încât moleculele să disocieze în atomi componenţi;
- atomii probei de analizat să fie excitaţi cu ajutorul energiei termice (energie neradiantă – Q), obţinută prin combustie sau printr-o descărcare electrică.

Prin absorbţie de energie termică (excitare), electronii de valenţă ai atomului (M) trec de pe nivelul fundamental (de energie E_0) pe un nivel excitat (de energie E_n) [*figura VIII.1*]. Starea excitată (M^*) este foarte puţin stabilă în timp, astfel încât după aproxmativ 10^{-8} s atomul revine în starea fundamentală (M), diferenţa de enegie dintre cele două stări (ΔE) fiind emisă sub formă de energie radiantă (radiaţii electromagnetice de frecvenţă ν, de cele mai multe ori din domeniul UV–VIS):

$$\Delta E = E_n - E_0 = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \qquad \text{(VIII.1)}$$

în care: h – constanta lui Plank; ν, λ - frecvenţa, respectiv lungimea de undă a radiaţiei electromagnetice emise; c – viteza de propagare a luminii în vid.

Imaginea unei astfel de tranziţii electronice între două nivele energetice discrete ale atomului corespunde unei linii spectrale în spectrul de emisie. Linia spectrală de frecvenţă $\nu = \Delta E/h$, se obţine numai atunci când atomul absoarbe o cantitate de energie cel puţin egală cu ΔE, energie care se numeşte energie (potenţial) de excitare a liniei spectrale respective.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Totalitatea liniilor spectrale de emisie corespunzătoare tranziţiilor dintre nivelele energetice ale unui atom dat şi a căror distribuţie respectă o anumită regularitate, alcătuiesc spectrul de emisie al atomului respectiv [*figura VIII.2*].

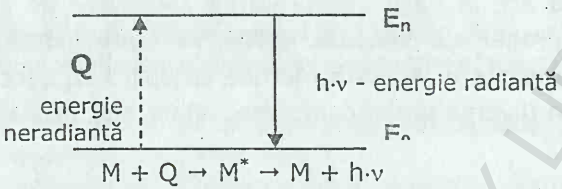


Figura VIII.1. Reprezentarea simplificată a fenomenului de emisie atomică.

Spectrele de emisie atomică sunt relativ simple (deoarece numărul stărilor energetice ale unui atom izolat este mic) şi sunt discrete (sunt alcătuite dintr-un număr limitat de linii spectrale, permise de anumite reguli de selecţie). Linia spectrală corespunzătoare tranziţiei de pe primul nivel excitat pe nivelul fundamental se numeşte linie de rezonanţă, iar obţinerea ei necesită cea mai scăzută energie (potenţial) de excitare. Pentru obţinerea unui spectru de emisie complet al unui atom, acesta trebuie să absoarbă o cantitate de energie echivalentă cu potenţialul său de ionizare[O.VIII-1].

O.VIII-1. Potenţialul de ionizare al unui atom reprezintă energia necesară pentru desprinderea unui electron de valenţă din atomul respectiv. Majoritatea elementelor chimice au potenţiale de ionizare mai mici de 10 eV; valorile cele mai scăzute corespund metalelor alcaline, a căror potenţiale de ionizare sunt cuprinse între 3,9 şi 5,4 eV.

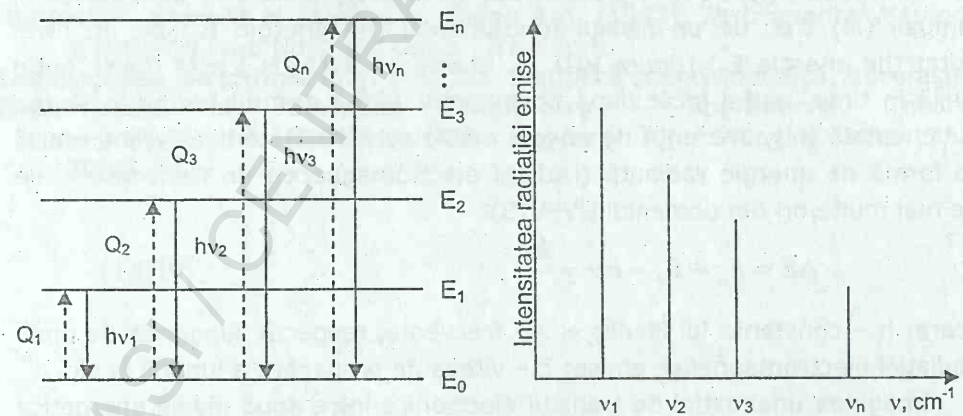


Figura VIII.2. Reprezentarea generală a unui spectru de emisie atomică.

Spectrele de emisie astfel obţinute se caracterizează prin:

- un număr de linii spectrale egal cu numărul tranziţiilor electronice (care respectă regulile de selecţie) din atom;

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• liniile spectrale sunt dispuse în serii care converg spre frecvenţe din ce în ce mai mare (lungimi de undă din ce în ce mai mici);

• cea mai intensă linie din spectru este linia de rezonanţă[O.VIII-1], care este asociată tranziţiei cu cea mai mică energie, deci cu probabilitatea cea mai mare.

O.VIII-2. Atomul de Na (Z = 11) are structura electronică: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$. La excitare, electronul de valenţă trece de pe nivelul 3s pe nivelele superioare, iar la revenirea în starea fundamentală se emit radiaţii de lungimi de undă diferite. Astfel:

- pentru tranziţia electronică: 3s ⇆ 3p – radiaţia emisă are lungimea de undă de 589 nm (linia de rezonanţă);
- pentru tranziţia electronică: 3s ⇆ 4p – radiaţia emisă are lungimea de undă de 330,2 nm;
- pentru tranziţia electronică: 3s ⇆ 5p – radiaţia emisă are lungimea de undă de 285,3 nm;
- pentru tranziţia electronică: 3s ⇆ 6p – radiaţia emisă are lungimea de undă de 268 nm;

Se poate observa că, cu cât orbitalul este mai îndepărtat de nucleu, tranziţia implică o energie mai mare şi linia spectrală apare la lungimi de undă mai mici (valori mai mari ale frecvenţei).

Cu cât atomii au o structură electronică mai complexă, cu atât posibilităţile de tranziţie a electronilor de valenţă sunt mai multe, iar spectrele de emisie atomică obţinúte au mai multe linii spectrale.

Spectrele de emisie atomică oferă informaţii:

• Calitative – frecvenţa (ν) sau lungimea de undă (λ) a radiaţiei emise, care permite stabilirea poziţiei liniilor spectrale în spectru – depinde de natura atomilor din proba analizată şi permite identificarea acestora. Deoarece fiecare atom emite un spectru de linii caracteristice, analiza calitativă presupune compararea poziţiilor liniilor spectrale obţinute pentru proba de analizat cu tabele de linii spectrale, înregistrate în condiţii experimentale identice.

• Cantitative – intensitatea radiaţiei emise (I_e) este direct proporţională cu concentraţia atomului din proba de analizat. Această corelaţie stă la baza analizei cantitative.

VIII.2.
LEGEA CANTITATIVĂ A SPECTROMETRIEI DE EMISIE ATOMICĂ

În spectrometria de emisei atomică, intensitatea liniei spectrale (I_e – semnalul analitic măsurat) este direct proporţională cu:

BCU IASI CITITORI UNIVERSITY LIBRARY

• diferenţa de energie dintre nivelele implicate în tranziţie ($\Delta E = h \cdot \nu$);

• numărul de atomi aflaţi în stare excitată (N_n) capabili să emită radiaţii caracteristice;

• numărul tranziţiilor posibile între nivelele energetice E_n şi E_0, în unitatea de timp; această valoare este exprimată prin coeficientul de probabilitate a lui Einstein ($A_{n,0}$).

În aceste condiţii, intensitatea radiaţiei emisie este dată de relaţia:

$$I_e = N_n \cdot A_{n,0} \cdot h\nu \qquad \text{(VIII.2)}$$

Numărul de atomi aflaţi în stare excitată, în condiţii de echilibru termodinamic, este dat de legea lui Boltzmann:

$$N_n = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \qquad \text{(VIII.3)}$$

în care: N_0, N_n – reprezintă numărul de atomi aflaţi în stare fundamentală şi respectiv excitată (adică populaţiile nivelelor energetice E_0 şi E_n); g_0, g_n – ponderile statistice ale nivelelor respective; K_B – constanta lui Boltzmann; T – temperatura absolută a sursei de excitare.

Ţinând cont de relaţiile VIII.2 şi VIII.3, intensitatea liniei spectrale (a radiaţiei emise) se poate scrie sub forma:

$$I_e = N_0 \cdot A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \cdot h\nu \qquad \text{(VIII.4)}$$

În condiţii experimentale bine precizate:

$$A_{n,0} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\Delta E / K_B \cdot T} \cdot h\nu = const. \qquad \text{(VIII.5)}$$

Ca urmare, relaţia VIII.4 se poate rescrie sub următoarea formă:

$$I_e = const. \times N_o = const. \times C \qquad \text{(VIII.6)}$$

în care: C – concentraţia atomilor din proba analizată.

Relaţia VIII.6 reprezintă legea cantitativă a spectrometriei de emisie atomică şi evidenţiază dependenţa liniară dintre intensitatea radiaţiei emise (semnalul analitic măsurat) şi concentraţia atomilor din proba supusă analizei. Această relaţie stă la baza analizei cantitative şi arată că intensitatea radiaţiei emise, corespunzătoare unei anumite linii spectrale, este direct proporţională cu numărul de atomi iniţial introduşi (N_0), deci cu concentraţia acestora din proba de analizat.

Atunci când concentraţia atomilor din proba analizată este constantă, intensitatea radiaţiei emise (I_e) depinde de energia nivelului excitat (E_n) şi de temperatura sursei de excitare (T). Prin urmare, liniile spectrale vor fi cu atât

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mai intense, cu cât energia de tranziţie (ΔE) va fi mai mică şi cu cât temperatura sursei de excitare va fi mai mare.

În anumite situaţii, o parte din radiaţia emisă de către atomii excitaţi poate fi absorbită de către atomii liberi neexcitaţi ai aceluiaşi element. Acest fenomen poartă numele de autoabsorbţie şi este cu atât mai intens, cu cât concentraţia atomilor din probă este mai mare. Dacă se ţine cont de autoabsorbţie relaţia dintre intensitatea radiaţiei emise şi concentraţia atomilor din proba de analizat se reformulează sub forma:

$$I = const. \times C^b \qquad \text{(VIII.7)}$$

în care: b – coeficient de autoabsorbţie.

Din relaţia VIII.6 se poate observa că dependenţa dintre intensitatea radiaţiei emise şi concentraţia atomilor din proba analizată nu mai este una liniară, ceea ce îngreunează serios realizarea analizei cantitative. Prin urmare, în analiza cantitativă fenomenul de autoabsorbţie trebuie minimalizat pe cât posibil, iar acest lucru se poate face prin:

- diluarea probei analizat (în urma diluţiei concentraţia atomilor scade, iar probabilitatea de autoabsorbţie este mai mică);
- adăugarea în proba analizată a unui tampon spectral (care are rolul de a absorbi radiaţiile emise de atomii din probă; cel mai des folosit tampon spectral este grafitul pulbere).

VIII.3. APARATURA UTILIZATĂ N SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ

Aparatele utilizate în spectrometria de emisie atomică se numesc spectrometre de emisie atomică. În principiu, un spectrometru de emisie atomică are patru părţi componente de bază: sursa spectrală, dispozitivul de introducere a probei, selectorul de radiaţii şi detectorul de radiaţii [*figurile VIII.3* şi *VIII.4*].

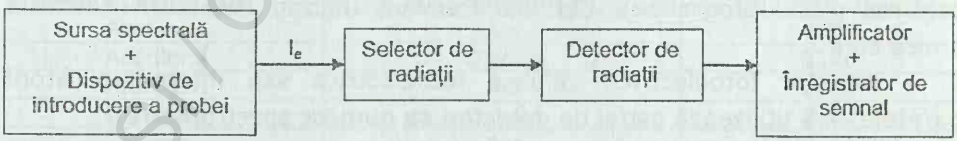


Figura VIII.3. Schema bloc a unui spectrometru de emisie atomică.

Sursa spectrală (sau sursa de excitare) – are rolul de a volatiliza (de aduce proba în stare de vapori), de a atomiza (trece proba sub formă de atomi liberi) şi de a excita speciile atomice prezente în proba de analizat (furnizează energia termică necesară excitării atomilor liberi).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În funcţie de natura probei de analizat, principalele surse spectrale folosite în spectrometria de emisie atomică sunt:

- surse pentru analiza probelor lichide (sub formă de soluţie): flacăra şi plasma;
- surse pentru analiza probelor solide: arcul electric şi scânteia electrică.

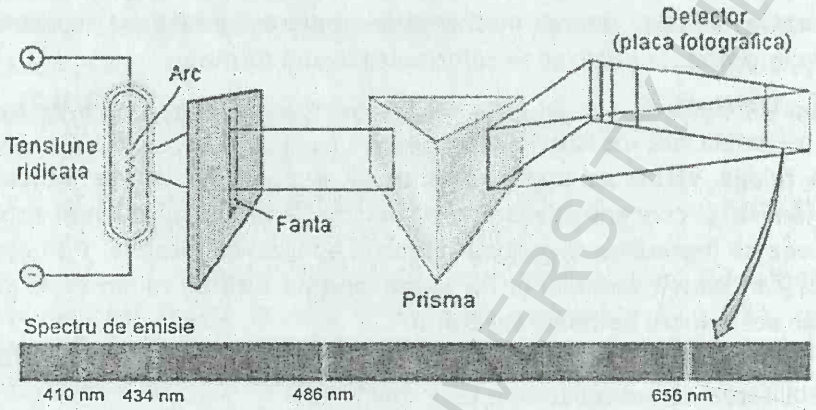


Figura VIII.4. Schema generală de funcţionare a unui spectrometru de emisie atomică.

Dispozitivul de introducere a probei – probele de analizat sunt introduse, fie sub formă de soluţie (prin pulverizare) în flacăra sau plasmă, fie sub formă solidă (de pulbere) între electrozii de grafit atunci când sursa spectrală este scânteia electrică sau arcul electric.

Selectorul de radiaţii – are rolul de a selecta doar radiaţiile electromagnetice de lungimi de undă corespunzătoare atomilor din proba analizată; pot fi: filtre de interferenţă sau monocromatoare cu prismă optică sau reţea de difracţie.

Detectorul de radiaţii – transformă radiaţia emisă de atomii probei de analizat într-o mărime uşor de măsurat experimental (curent electric sau înnegrirea plăcii fotografice). Cei mai frecvent utilizaţi detectori în emisia atomică sunt:

- detector fotoelectrici: celulele fotoelectrice sau fotomultiplicatorii (aparatele care utilizează astfel de detectori se numesc spectrometre);
- plăci fotografice sau filme fotografice – pe care se înregistrează spectrul de emisie (aparatele care utilizează astfel de detectori se numesc spectrografe).

Sistemul de amplificare şi înregistrare – amplifică semnalul obţinut de la detector şi îl înregistrează ca spectru de emisie sau ca diviziuni pe o scală gradată.

BCU "I.A." CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VIII.4.
SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ (FLAMFOTOMETRIA)

Metoda spectrometriei de emisie atomică care foloseşte ca sursă spectrală (sursă de excitare) flacăra se numeşte flamfotometrie. În principiu, această metodă constă în transformarea în atomi liberi a elementelor de analizat şi excitarea acestora, prin introducerea probei în flacără, urmată de înregistrarea radiaţiilor emise şi interpretarea acestora.

VIII.4-1.
FLACĂRA – SURSĂ DE ATOMIZARE ŞI EXCITARE ÎN FLAMFOTOMETRIE

Flacăra necesară determinărilor flamfotometrice se obţine prin arderea, într-un arzător, a unui amestec de două gaze: un gaz carburant sau combustibil (este gazul care asigură puterea calorică; de exemplu: metan, acetilenă, hidrogen etc.) şi un gaz comburant sau oxidant (care asigură arderea gazului combustibil; de exemplu: O_2, protoxid de azot etc.). În funcţie de natura şi raportul de amestecare a celor două gaze, flacăra obţinută poate avea o temperatură cuprinsă între 1700 şi 3200 °C [*tabelul VIII.1*]. Comparativ cu alte surse spectrale, flacăra are o temperatură relativ scăzută, astfel că pot fi pot fi excitate în flacără doar elementele cu potenţial de ionizare scăzut, cum sunt metalele alcaline, metalele alcalino-pământoase, galiu, indiu, mangan, argint etc.

Mai mult, datorită faptului că energia de excitare furnizată de flacără este mică, numărul de tranziţii energetice este mic, prin urmare spectrele de emisie obţinute în flacără au un număr redus de linii. Numărul redus de linii din spectrele de emisie în flacără permite realizarea separării spectrale cu aparatură relativ ieftină (selectorul de radiaţii putând fi un filtru).

Tabelul VIII.1. Temperatura unor flăcări utilizate în flamfotometrie.

Gaz carburant	Gaz comburant	Temperatura, °C
Acetilenă	Aer	2400
Acetilenă	Oxigen	3140
Hidrogen	Aer	2050
Hidrogen	Oxigen	2700
Metan	Aer	1700 – 1900
Metan	Oxigen	2700 – 2800

Pentru a putea fi utilizată ca sursă spectrală, flacăra trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- să nu prezinte un spectru de emisie propriu sau acesta să fie cât mai redus;

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• să funcţioneze liniştit într-un spaţiu delimitat, unde temperatura să fie constantă şi egală cu temperatura necesară excitării atomilor din proba de analizat;

• să permită introducerea uniformă a probei de analizat;

• să nu aibă caracter toxic.

Probele de analizat (care sunt soluţii, de cele mai multe ori apoase, a unor săruri anorganice) sunt dispersate sub formă de aerosoli (picături cu diametrul de 20-30 μm) şi introduse prin pulverizare în flacără. Transportul probei de analizat în flacără se poate realiza în două moduri:

(i) cele două gaze, carburant şi comburant, sunt preamestecate înainte de a ajunge în arzător; acest amestec transportă proba de analiza sub formă de aerosoli;

(ii) cele două gaze, carburant şi comburant, vin în contact chiar în flacără, unde este pulverizată şi proba de analizat.

Indiferent de modul de introducere a probei, odată ajunsă în flacără aceasta participă la o serie de procese principale [*tabelul VIII.2*], în urma cărora proba de analizat este transformată în atomi liberi, aflaţi în stare de vapori, care sunt excitaţi şi care, în urma revenirii în stare fundamentală, emit radiaţii caracteristice[O.VIII-3]. Pe de altă parte, tot în flacără se desfăşoară şi o serie de procese secundare [*tabelul VIII.2*], care au un efect negativ asupra intensităţii radiaţiei emise. Astfel, procesele de autoabsorbţie, de ionizare, de oxidare sau de combinare[O.VIII-4], duc la scăderea numărului de atomi liberi care pot emite radiaţii caracteristice, adică la scăderea intensităţii radiaţiei emise, şi prin urmare efectul lor trebuie să fie minimalizat. Acest lucru poate fi realizat prin reglarea corespunzătoare a parametrilor flăcării şi prin menţinerea constantă a condiţiilor de atomizare şi de excitare a probei.

O.VIII-3. Particulele de sare (MX_{solid}) obţinute după evaporarea solventului sunt topite şi vaporizate. Sub acţiunea energiei termice furnizată de flacără are loc atomizarea acestora, în urma căreia se generează atomi liberi (prin ruperea legăturilor chimice dintre atomii componenţi ai sării), urmată de excitarea atomilor liberi şi emisia de radiaţii caracteristice.

O.VIII-4. Folosirea unei flăcări cu temperatură ridicată va determina ionizarea unui număr mare de atomi, mai ales în cazul unor elemente uşor ionizabile (cum sunt metalele alcaline). De aceea în acest caz se recomandă utilizarea unei flăcări cu temperatură mică.
Oxidarea şi combinarea apar mai ales la utilizarea unor flăcări cu temperaturi mici şi în cazul unor elemente care formează oxizi refractari (exemplu: Al, V, Ti etc.). De aceea pentru determinarea acestor elemente se va utilizat o flacără cu temperatură ridicată (acetilenă – protoxid de azot) cu exces de combustibil.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul VIII.2. Procesele elementare la care participă proba de analizat în flacără[].

Procese elementare		Reprezentarea schematică
Procese principale	pulverizare	$(M^+ + X^-)_{sol} \rightarrow (M^+ + X^-)_{aerosol}$
	evaporarea solventului	$(M^+ + X^-)_{aerosol} \rightarrow (M^+ + X^-)_{solid}$
	topire	$(M^+ + X^-)_{solid} \rightarrow (M^+ + X^-)_{lichid}$
	vaporizare	$(M^+ + X^-)_{lichid} \rightarrow (M^+ + X^-)_{gaz}$
	disociere	$(M^+ + X^-)_{gaz} \rightarrow M^0_{gaz} + X^0_{gaz}$
	excitare	M^0 + energie termică $\rightarrow M^{0*}$
	emisie	$M^{0*} \rightarrow M^0 + h\nu$
Procese secundare	autoabsorbţie	$M^0 + h\nu \rightarrow M^{0*}$
	ionizare	$M^0 \rightarrow M^+ + e^-$
	oxidare	$M^0 + O \rightarrow MO$
	combinare	$M^0 + Y \rightarrow MY$

Notaţii: M – atomul elementului de analizat; X – contraion; O – atom de oxigen; Y – alt atom care poate participa la procese de combinare.

Principalele interferenţe care pot apărea în flacără sunt datorate:

- Suprapunerii parţiale sau totale a unor linii spectrale de emisie – este cel mai frecvent întâlnit tip de interferenţe în spectrometria de emisie atomică şi poate fi redus prin utilizarea unui selector de radiaţii cu rezoluţie mare.
- Emisiei de fond – în spectrometria de emisie atomică poate apărea o radiaţie de fond, care însoţeşte radiaţia emisă de către atomii de analizat, şi care este datorată fie flăcării sau fie celorlalţi componenţi ai probei. Pentru a determina intensitatea radiaţiei emise numai de atomii de analizat, din intensitatea totală emisă la o anumită lungime de undă de o speciei atomică se scade fondul măsurat în apropierea liniei spectrale respective.
- Efectelor de ionizare – aceste efecte reduc sensibilitatea determinărilor prin reducerea numărului de atomi aflaţi în stare liberă. Reducerea acestui tip de interferenţă se face prin adăugarea în proba de analizat a unui element uşor ionizabil (de exemplu: potasiu sau cesiu) care va retrograda ionizarea.
- Vaporizării – apar mai ales în cazul determinării unor elemente prezente sub formă de compuşi stabili termic (de exemplu: fosfaţi, aluminaţi, silicaţi etc.), când variaţia temperaturii flăcării determină o deplasare a echilibrului de disociere, deci a numărului de atomi liberi. Pentru a reduce acest tip de interferenţe în proba de analizat se adaugă elemente care se pot combina uşor cu anionii respectivi formând compuşi puţin volatili.

Deşi flacără reprezintă o sursa spectrală convenabilă, datorită faptului că se obţine uşor şi este reproductibilă, utilizarea ei în spectrometria de emisie prezintă o serie de dezavantaje. Cele mai importante dintre dezavantajele utilizării flăcării ca sursă de excitare sunt:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• condiţiile experimentale de obţinere a flăcării (natura celor două gaze, debitul lor de curgere etc.) trebuie stabilite riguros şi depind de natura probei ce urmează a fi analizată;

• în flacără ajunge doar o mică parte din probă (cca 10 %) sub formă de aerosoli, restul rămâne sub formă de soluţie;

• timpul în care atomii probei se găsesc în drumul optic al aparatului este scurt (10^{-3} s) şi depinde de viteza de curgere a gazelor care formează flacăra;

• vaporii atomului de analizat sunt diluaţi semnificativ de gazele care formează flacăra;

• zgomotul de fond este destul de mare datorită instabilităţii flăcării;

• în flacără se formează radicali liberi care se pot combina cu atomii, reducând numărul acestora.

VIII.4-2.
APARATURA UTILIZATĂ ÎN FLAMFOTOMETRIE

Aparatele utilizate în spectrometria de emisie atomică în flacără se numesc flamfotometre. Schema de principiu a unui astfel de aparat este prezentată în *figura VIII.5*.

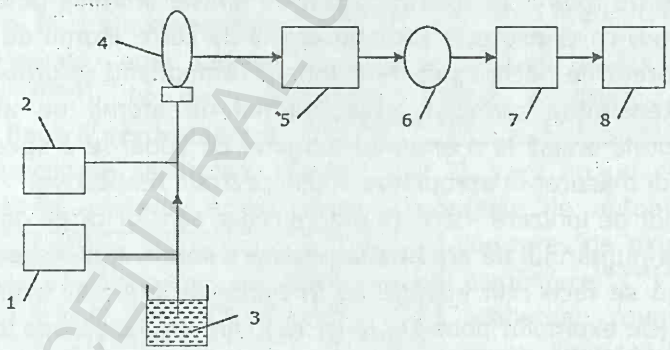


Figura VIII.5. Schema de principiu a unui flamfotometru: (1) butelie cu gaz comburant; (2) butelie cu gaz carburant; (3) proba de analizat; (4) flacăra; (5) selector de radiaţii; (6) detector; (7) amplificator; (8) înregistrator.

În curentul de gaz comburant (1) care alimentează flacăra (4), obţinută prin arderea gazului carburant (2), se introduce prin pulverizare proba de analizat (3), în stare lichidă sub formă de aerosoli. În flacăra (4), atomii probei de analizat participă la o serie de procese elementare [*tabelul VIII.2*] şi trec în stare excitată. Radiaţiile emise de către atomi la revenirea în stări cu energie mai mică, trec prin selectorul de radiaţii (5), care selectează doar

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

radiaţia caracteristică atomilor de analizat. Radiaţia astfel selectată ajunge la detectorul (6), care transformă semnalul analitic într-un curent electric proporţional, care este apoi amplificat cu amplificatorul (7) şi înregistrat cu înregistratorul (8).

În cazul flamfotometrelor rolul selectorului de radiaţii poate fi îndeplinit de un filtru de absorbţie sau de interferenţă, dar şi de un monocromator cu prismă optică sau cu reţea de difracţie.

VIII.4-3.
APLICAŢII ANALITICE ALE FLAMFOTOMETRIEI

Metodele flamfotometrice sunt utilizate exclusiv la analiza soluţiilor apoase, cele mai bune rezultate fiind obţinute în cazul determinări metalelor alcaline (grupa I_A) şi alcalino-pământoase (grupa II_A) din ape, soluri, alimente, probe biologice etc., atât din punct de vedere calitativ, cât şi cantitativ.

Analiza calitativă – presupune parcurgerea a două etape:

(i) Înregistrarea spectrului de emisie al probei de analizat – se obţine un spectru complex alcătuit din mai multe linii spectrale; numărul liniilor prezente în spectru înregistrat va depinde de natura şi de numărul atomilor ce alcătuiesc proba de analizat.

(ii) identificarea atomilor din proba analizată, prin compararea lungimii de undă (poziţiei) liniilor spectrale înregistrate, cu valorile tabelate (obţinute în condiţii experimentale similare).

În *figura VIII.6* sunt ilustrate spectrele de emisie în flacără a unor elemente chimice, iar valorile lungimilor de undă necesare identificării lor sunt prezentate în *tabelul VIII.3*.

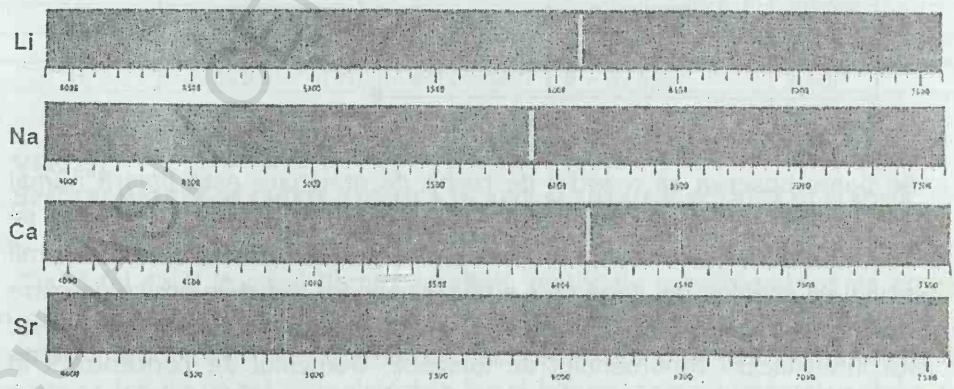


Figura VIII.6. Spectrele de emisie în flacără a unor elemente chimice.

BCU "CAROL I" UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul VIII.3. Lungimea de undă a liniilor spectrale utilizate pentru identificarea elementelor, a căror spectre de emisie sunt prezentate în *figura VIII.6.*

Element	λ, nm	Element	λ, nm
Li	670,78	Ca	422,67
Na	588,99	Sr	460,73

Identificarea unui element chimic utilizând spectrele de emisie atomică în flacără se poate face cu ajutorul metodei liniilor sensibile, care presupune utilizarea liniilor spectrale ultime ale elementului de identificat. Trebuie precizat faptul că pentru identificarea unui element nu este suficientă indentificarea unei singure linii spectrale. Identificarea se consideră realizată în momentul în care în spectru înregistrat al probei de analizat se identifică cel puţin 4-5 linii spectrale, pentru un element dat.

Analiza cantitativă. Pentru determinarea concentraţiei unui element din proba de analizat folosind metoda flamfotometrică, se utilizează cu succes metoda comparaţiei simple, metoda adaosului sau metoda curbei de etalonare. Dintre acestea, metoda curbei de etalonare este cel mai frecvent utilizată. Trasarea curbei de etalonare şi determinarea concentraţiei din proba de analizat a fost prezentată în paragraful VII.5, iar aliura unei curbe de etalonare obţinute în flamfotometrie este prezentată în *figura VIII.7.*

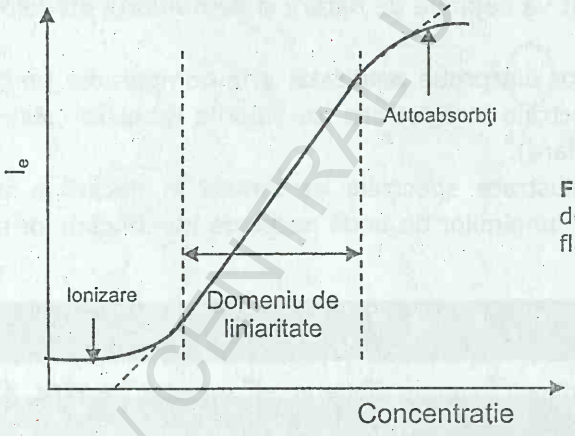


Figura VIII.7. Aliura curbei de etalonare obţinută în flamfotometrie.

Se poate observa că o astfel de curbă de etalonare este liniară numai pentru un anumit domeniu de concentraţii. La concentraţii mai mari curba se aplatizează datorită fenomenului de autoabsorbţie (datorat faptului că atomii elementului de analizat din zona rece a flăcării absorb radiaţiile emise de către atomii din zona mai caldă), în timp ce la concentraţii mici aplatizarea este datorată intensificării fenomenului de ionizare. Domeniul de concentraţii în care curba de etalonare este liniară se numeşte domeniul de liniaritate al

metodei şi este domeniul în care trebuie să se încadreze concentraţia tuturor soluţiilor etalon necesare pentru trasarea curbei de etalonare şi concentraţia elementului de analizat din probă[O.VIII-5].

O.VIII-5. Pentru a elimina erorile ce pot apare datorită efectului de matrice, soluţiile etalon trebuie să abă o compoziţiei cât mai apropiată de cea a probelor de analizat.
Atunci când concentraţia elementului de analizat din probă este situată înafara domeniului de liniaritate se procedează la diluarea (dacă concentraţia acestuia este mai mare decât limita superioară a domeniului) sau concentrarea (dacă concentraţia acestuia este mai mică decât limita inferioară a domeniului), pentru a asigura sensibilitatea determinărilor experimentale.

Spectrometria de emisie atomică în flacără se aplică cu cele mai bune rezultate pentru determinarea metalelor alcaline, alcalino-pământoase şi a unor lantanide, pentru care deviaţia relativă standard nu este mai mare de 0,5–1 %. În *tabelul VIII.4* sunt prezentate câteva dintre aplicaţiile cantitative ale spectrometriei de emisie atomică în flacără, la determinarea acestor elemente. Pentru celelalte elemente (metalele tranziţionale), sensibilitatea determinărilor prin emisie atomică în flacără este mult mai mică (datorită în principal faptului că pentru excitarea lor energia necesară mai mare decât cea furnizată de flacără) şi, în consecinţă, determinarea lor este de preferat să fie făcută prin alte metode de excitare.

Tabelul VIII.4. Caracteristicile analitice ale determinării cantitative a unor elemente prin spectrometrie de emisie în flacără (flamfotometrie).

Element	λ, nm	Tip de flacără	Domeniu de liniaritate	Limita de detecţie
Li	670,8	acetilenă / aer	2 – 10 μg/ml	0,5 μg/ml
Na	589,5	acetilenă / aer	2 – 20 μg/ml	0,05 μg/ml
K	766,5	acetilenă / aer	0,2 – 10 μg/ml	0,05 μg/ml
Mg	384,0	acetilenă / aer	0,5 – 20 μg/ml	0,05 μg/ml
Ca	422,7	acetilenă / aer	10 – 50 μg/ml	0,06 μg/ml
Ba	455,6	N_2O / acetilenă	1 – 10 μg/ml	0,2 μg/ml
Sr	460,7	N_2O / acetilenă	1 – 50 μg/ml	0,05 μg/ml
La	550,13	N_2O / acetilenă	5 – 50 μg/l	2 μg/l
Tl	535,1	N_2O / acetilenă	5 – 50 μg/l	2 μg/l

VIII.5. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ÎN ARC, SCÂNTEIE ELECTRICĂ ŞI PLASMĂ

La fel ca şi în cazul flamfotometriei, metodele spectrometrice de emisie în arc, scânteie electrică şi plasmă constau, în principiu, în vaporizarea şi excitarea atomilor probei de analizat, separarea radiaţiilor emise (în funcţie de lungimea lor de undă), înregistrarea lor şi interpretarea semnalelor obţinute.

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Spre deosebire de flamfotometrie unde sursa de vaporizare şi excitare era flacără, în cadrul acestor metode trecerea atomilor probei de analizat în stare liberă şi excitarea acestora se face folosind un arc electric (spectrometria de emisie în arc electric), o scânteie electrică (spectrometria de emisie atomică în scânteie electrică) sau plasma, cea mai frecvent utilizată fiind plasma de argon, cuplată inductiv (spectrometria de emisie în plasmă cuplată inductiv).

După separarea radiaţiilor emise, cu ajutorul unui monocromator, acestea ajung la detectorul de radiaţii, care poate fi o placă fotografică sau un detector fotoelectric, după care sunt amplificate şi înregistrate.

Analiza calitativă se face pe baza poziţiei în spectru a radiaţiilor emise de către atomii probei de analizat (fiecare atomi are un spectru de emisie caracteristic), în timp ce analiza cantitativă presupune măsurarea intensităţii radiaţiei emise, care este direct proporţională cu concentraţia atomilor din proba analizată.

Spectrometria de emisie în arc, scânteiei electrică sau în plasmă cuplată inductiv este utilizată predominant la analiza elementelor metalice din diverse probe complexe (ape, soluri, probe geologice sau biologice etc). Probele solide sunt analizate prin spectrometrie în arc sau scânteie electrică, în timp ce probele lichide prin spectrometrie cu plasmă cuplată inductiv.

VIII.5-1.
APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROCHIMIE

Principiile funcţionale şi constructive generale ale spectrometrelor de emisie atomică au fost deja prezentate în subcapitolul VIII.3. În literatura de specialitate sunt descrise diverse tipuri constructive de spectrometre de emisie atomică, principalele diferenţe dintre acestea fiind tipul de receptori spectrali utilizaţi şi modul de prelucrare a spectrelor de emisie obţinute. Frecvent utilizate pentru cercetări în domeniile UV-VIS şi analize spectrochimice în domeniul geoştiinţelor sunt spectrometrele de emisie cu reţea plană. In *figura VIII.8* este dată schema simplificată a drumului optic în cazul spectrografului cu reţea plană model PGS-2.

Principalele posibilităţi de lucru cu spectrograful PGS-2:

(i) Dispersia şi puterea de rezoluţie a spectrografului pot fi variate pentru valorificarea diverselor ordine spectrale ale spectrului reţelei sau prin schimbarea reţelei de difracţie.

(ii) Fanta de intrare în spectrograf formează imaginea stigmatică în raport 1:1, astfel că înălţimea spectrului este practic egală cu înălţimea fantei de intrare în spectrograf.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(iii) Datorită sistemului de oglinzi acromatice (ceea ce înseamnă că înălţimea spectrului corespunde exact înălţimii fantei) intensităţile liniilor spectrale sunt independente de lungimile de undă.

(iv) Câmpul de formare a imaginii spectrului este aproape plan astfel că nu este necesară încovoierea plăcilor spectrale.

(v) Liniile spectrale nu apar frânte în spectru; acestea pot să apară însă aplecate - înclinarea liniilor spectrale în spectru poate fi compensată prin înclinarea în sens contrar a fantei de intrare în spectrograf.

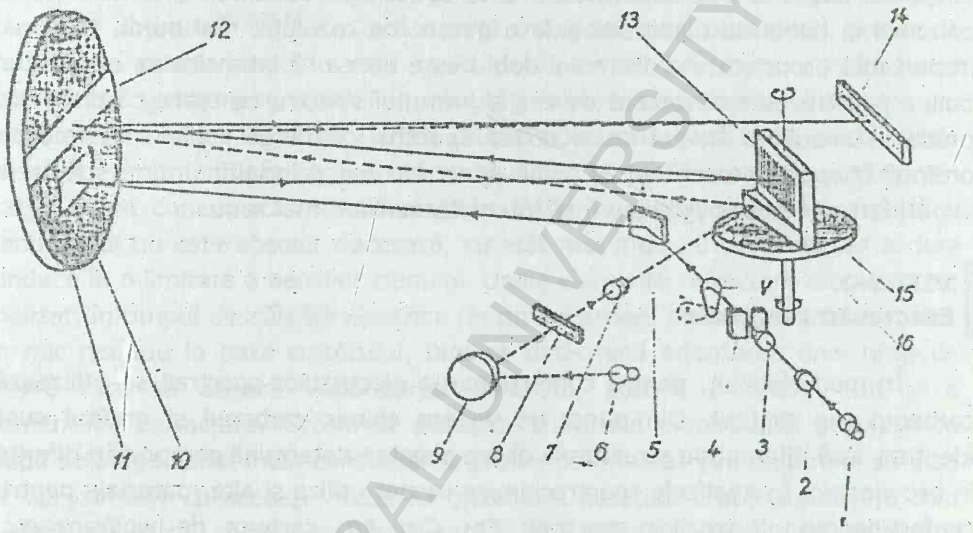


Figura VIII.8. Schema simplificată a drumului optic în spectrograful cu reţea plană PGS-2. (1) sursa de lumină; (2; 3) condensatori; (4) fanta de intrare în spectrograf; (5) oglinda de deviere a fluxului luminos; (6) lampa pentru iluminarea scalei; (7) lentila pentru proiecţia scalei; (8) scala lungimilor de undă; (9) oglinda de deviere pivotantă; (10) partea din oglinda concavă folosită pentru reproducerea scalei; (11) oglindă concavă (f=2.m); (12) parte din oglinda concavă folosită pentru reproducerea spectrului; (13) reţea plană de difracţie; (14) planul plăcii spectrale (detectorul de radiaţii); (15) masa rotitoare pentru reţea; (16) oglindă plană; (17) obturator electromagnetic. Fluxul luminos intră prin fanta (4), este dirijat de oglinda (5) către partea inferioara a oglinzii sferice (10) care reflectă fluxul luminos sub formă de fascicul paralel către reţeaua de difracţie plană (13). Pe reţeaua de difracţie fluxul luminos este reflectat (reţea prin reflexie) către partea superioară (12) a oglinzii sferice (11). Oglinda colimatoare (12) focalizează fasciculul de radiaţii paralel către detectorul de radiaţii (placa spectrală) unde se formează spectrul. Reţeaua de difracţie (13) poate fi rotită în jurul unui ax vertical având astfel posibilitatea de a aduce pe detectorul de radiaţii (placa spectrală) domeniul spectral urmărit (intervalul de lungimi de undă vizat).

(vi) Spectrograful cu reţea plană PGS-2 este prevăzut cu un dispozitiv suplimentar care permite ca fluxul luminos să fie condus de două ori prin

reţea. O parte din fluxul luminos care a suferit difracţia pe reţeaua [(13) în *figura VIII.8*], cade pe o oglindă plană care îl reflectă înapoi la reţea, de unde, după o nouă difracţie, este trimis către oglinda colimatoare [(11) în *figura VIII.8*]. Spectrul obţinut pe aceasta cale se numeşte „al doilea spectru" şi este varianta amplificată a primului spectru (obţinut prin drumul optic simplu). In acest mod apare o reeditare a primului spectru dublat în cel de al doilea spectru prin dublarea drumului optic. Pentru primul spectru, ordinul spectral m = 1; pentru al doilea spectru, ordinul spectral m = 2 ş.a.m.d. În acest mod se poate obţine o succesiune de ordine spectrale. Utilizarea drumului dublu conduce la dublarea dispersiei şi la o putere de rezoluţie mai bună. Cea mai importantă proprietate a drumului dublu este aceea că intensitatea celui de al doilea spectru este apropiată de cea a primului spectru cu toate că dispersia practic s-a dublat. În cel de al doilea spectru, pe lângă liniile spectrale de ordinul I, apar concomitent şi liniile spectrale ale celorlalte ordine spectrele superioare. Aceste spectre au însă intensitatea mult mai redus.

VIII.5-2. ELECTROZII SPECTRALI

În mod obişnuit, pentru confecţionarea electrozilor spectrali se utilizează carbonul sau grafitul. Din punct de vedere chimic carbonul şi grafitul sunt identice, însă diferenţele structurale dintre acestea determină comportări diferite în arc electric. In analizele spectrochimice se pot utiliza şi alte materiale pentru confecţionarea electrozilor spectrali: Fe; Cu; Ag; carbura de wolfram etc. Preferinţa pentru electrozii de grafit este justificata de avantajele oferite de acesta: (**i**) carbonul sublimează fără să treacă printr-o stare intermediară lichidă şi nu manifestă tendinţa de înmuiere, acesta păstrându-şi permanent forma rigidă; (**ii**) temperatura de sublimare este suficient de ridicată, astfel încât pot fi volatilizate aproape toate substanţele uzuale, iar pentru cele refractare poate furniza suficienţi vapori în arc electric astfel încât să producă un spectru de emisie detectabil; (**iii**) atât carbonul, cât şi grafitul, se pot obţine într-o stare avansată de puritate şi la un preţ convenabil.

Dezavantajul major al electrodului de grafit este că arcul de carbon în aer emite trei benzi moleculare ale cianului (CN^-), care acoperă porţiunea UV a spectrului de emisie (capetele corespunzătoare celor trei benzi ale cianului sunt: 3590 Å; 3893 Å şi 4216 Å), fapt care produce interferenţe serioase în spectrele de linii. Un alt dezavantaj a electrozilor de grafit este că în timpul analizei (descărcarea arcului electric) aceştia se consumă, ceea ce influenţează în mod negativ reproductibilitatea analizelor prin varierea distanţei dintre electrozi.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru fiecare tip de analiză spectrochimică există anumite tipuri de electrozi standardizaţi. Modelul, tipul şi forma electrozilor sunt dependente de tehnica de lucru ce urmează a fi aplicată. În general, pentru confecţionarea electrodului purtător de probă se utilizează baghete de grafit cu diametrul de 5÷6 mm în care se practică o adâncitură (crater) de dimensiuni convenabile. Pentru confecţionarea contra-electrodului se utilizează baghete de grafit cu diametrul de 3 ÷ 3,2 mm, cărora li se dă la un capăt o formă conică.

In practică, forma şi dimensiunile craterului electrodului purtător de probă reprezintă doi parametrii importanţi care influenţează foarte mult calitatea spectrelor obţinute[O.VIII-6; 7]. Dacă pereţii craterului sunt prea groşi, proba de analizat se poate consuma mai rapid decât electrodul, în special în cazul probelor cu componenţi volatili în cantităţi importante. Aceste situaţii nu au neapărat consecinţe negative asupra calităţii spectrului dacă arcul electric este întrerupt în momentul în care există certitudinea că toată proba de analizat din crater a fost consumată (volatilizată). In astfel de cazuri arderea completă a electrodului nu este absolut necesară, cu atât mai mult cu cât limitarea arderii conduce la o limitare a benzilor cianului. Unele elemente refractare din proba de analizat, în timpul descărcării electrice (în timpul arderii probei), tind să formeze un mic reziduu la baza craterului, fapt ce determină adoptarea unui timp de ardere care să asigure vaporizarea completă, atât a craterului, cât şi a elementelor refractare. Grosimea pereţilor craterului electrodului purtător de probă se alege astfel încât consumarea probei de analizat şi a craterului să aibă loc aproximativ cu aceeaşi viteză. O grosime a pereţilor craterului de 0,5 mm asigură, de obicei, o rezistenţă suficientă şi o viteză de ardere adecvată pentru electrozii de grafit.

VIII.5-3.
SURSE DE VAPORIZARE ŞI EXCITARE

Arcul electric – folosit ca sursa de excitare şi vaporizare în cazul spectrometriei de emisie în arc electric, este creeat între doi electrozi de grafit (spectral pur) sau un electrod de grafit şi unul de cupru (sau un alt metal chimic pur, care nu este prezent în probă), alimentaţi la o sursă de curent continuu, de tensiune joasă (10–25 V, 5–30 A) sau de tensiune înaltă (12.000 V, 0,2–0,3 A).

Electrodul inferior [*figura VIII.9*] este scobit sub formă de crater, astfel încât în interiorul lui să poată fi introdusă proba de analizat (sub formă de pulbere în amestec cu grafit) şi presată[O.VIII-6]. La trecerea curentului electric prin cei doi electrozi se formează arcul electric, iar temperatura realizată este

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cuprinsă între 3000 şi 6000 K. În consecinţă, proba este vaporizată ca urmare a efectului termic obţinut, iar excitarea atomilor din probă este datorată atât energiei termice cât şi energiei electrice, şi este rezultatul unor ciocniri între atomi, ioni şi electroni de energiei mare.

O.VIII-6. Electrozii spectrali se confecţionează cu ajutorul unui strung special, prevăzut cu burghie şi accesorii care să permită obţinerea formei şi dimensiunilor cerute pentru electrozi. In timpul pregătirii electrozilor spectrali (confecţionarea, umplerea cu probă, respectiv cu etaloane), cât şi pe tot parcursul manipulării lor, trebuie să se evite contaminarea acestora. Din aceste motive este indicat că electrozii să se încarce cu probă imediat înaintea efectuării arderii, iar la manipularea acestora să se evite contactul în zona de ardere cu mâna liberă sau cu alte obiecte. Încărcarea electrozilor cu proba de analizat se poate efectua automat (cu dispozitive speciale) sau manual. In ambele cazuri proba trebuie să fie uniform distribuită în volumul craterului şi bine tasată, pentru a se evita împroşcarea materialului din crater şi arderea neuniformă a acestuia.

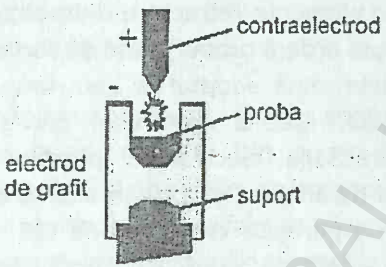


Figura VIII.9. Sursa de excitare şi vaporizare în spectrometria de emisie în arc electric şi scânteie electrică.

Arcul electric, alături de scânteia electrică, reprezintă una dintre cele mai des utilizate surse de excitare în analiza spectrochimică. Acest tip de sursă de excitare poate fi utilizata în trei variante: arc de curent continuu, arc de curent alternativ şi arc intermitent.

(i) Arcul de curent continuu – prezintă o sensibilitate de detecţie excepţională fiind recomandat la dozarea elementelor urmă. Datorită încălzirii puternice a electrozilor în timpul funcţionării, este necesar un control permanent al funcţionării sale. Se remarcă printr-o stabilitate mare a determinărilor majorităţii elementelor chimice – liniile spectrale, în majoritatea cazurilor, apar în arc chiar când conţinutul lor în proba de analizat este foarte mic (cca 10^{-6} %). In generale, arcul electric de curent continuu este indicat la analiza calitativă şi cantitativă a metalelor cu punct de topire ridicat şi a substanţelor rău conducătoare de electricitate (sticle; produse ceramice; zgură; minereuri; roci etc.). Este însă contraindicat la analiza materialelor cu punte de topire scăzute.

BCU "I.G. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La utilizarea arcului de curent continuu se lucrează la 3÷15 Amperi, cu distanţa între electrozi de 2÷5 mm. Deoarece anodul se încălzeşte mai puternic decât catodul, atunci este indicat ca anodul să să fie electrodul purtător de probă. In cazul analizei unor metale, cu excepţia argintului şi cuprului, in mod obligatoriu metalul va fi anodul (+). Reproductibilitatea în arc de curent continuu este foarte bună pentru analiza elementelor urmă.

(ii) Arcul de curent alternativ – comparativ cu arcul de curent continuu, prezintă avantajul că cei doi electrozi se încălzesc la fel de puternic, nu se produc cavităţi adânci în electrozi şi se formează mai puţine picături de material topit. Reproductibilitatea în arc de curent alternativ este mai bună, în schimb sensibilitatea detecţiei este ceva mai slabă decât în arcul de curent continuu. Este indicat pentru cazul analizelor care presupun utilizarea a doi electrozi confecţionaţi din acelaşi material[O.VIII-7].

O.VIII-7. Electrozii între care se formează arcul sau scânteia electrică pot fi construiţi chiar din proba de analizat, atunci când aceasta are o conductibilitate electrică mare. Doar când proba de analizat nu conduce curentul electric, ea este transformată în pulbere, este amestecată cu grafit şi introdusă în cavitatea unui electrod construit din grafit sau dintr-un alt metal. Utilizarea grafitului ca liant este determinată de faptul că acesta creează, în cavitatea electrodului, o atmosferă reducătoare, care nu permite formarea oxizilor.

Scânteia electrică – este o descărcare scurtă şi oscilantă între doi electrozi între care se aplică o diferenţă mare de potenţial (10.000–50.000 V), şi reprezintă sursa de vaporizare şi excitare în spectrometria de emisie atomică în scânteie electrică. Temperatura obţinută în acest caz este cuprinsă între 3000 şi 5000 °C. Şi în acest caz, proba sub formă de pulbere, este plasată în cavitatea unuia dintre cei doi electrozi între care se generează scânteia electrică [*figura VIII.9*]. Durata unei scântei este foarte mică, iar timpul între două descărcări succesive este relativ lung, ceea ce permite ca între două descărcări electrozii să se răcească şi să ajungă la temperatura mediului ambiant.

Deoarece la utilizarea unei scântei electrice timpul de descărcare este scurt, iar temperatura obţinută este mare, fenomenul de volatilizare fracţionată a probei este mult mai redus comparativ cu arcul electric (volatilizarea probei se produce practic instantaneu). De asemenea, energia mare a scântei determină trecerea atomilor liberi ai probei de analizat pe nivelele excitate înalt energetice, ceea ce face ca spectrele de emisie înregistrate să fie mult mai complexe, decât cele obţinute în arc electric. Practic, în scânteie electrică se obţin, atât spectre atomice, cât şi ionice.

Scânteia electrică este mai puţin sensibilă decât arcul electric de curent continuu, însă prezintă o reproductibilitate foarte bună (este o sursă de

excitare mai stabilă, mai precisă şi mai uşor de controlat). Cea mai bună reproductibilitate se obţine la scânteia electrică de înaltă tensiune. Interacţiunile elementelor în scânteie sunt mai reduse decât în arc, nu se formează topituri sau adâncituri în electrozii spectrali[o.VIII-7], materialul de analizat este îndepărtat uniform sub formă de vapori şi nu sub formă de picături, ceea ce determină o creştere a reproductibilităţii metodei.

Plasma cuplată inductiv – denumită complet torţa cu plasmă cuplată inductiv este sursa de vaporizare şi excitare utilizată în cazul spectrometriei de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES). Temperatura obţinută în plasmă ajunge la 6000 K, ceea ce permite vaporizarea şi excitarea practic a oricărui element din sistemul periodic.

Plasma (care este un gaz ionizat) cuplată inductiv este un tip special de plasmă, care este alimentată cu energie prin inducţie de la un câmp magnetic de înaltă frecvenţă. Schematic, o torţă cu plasmă cuplată inductiv este ilustrată în *figura VIII.10*.

O astfel de torţă cu plasmă cuplată inductiv este alcătuită din trei tuburi concentrice de cuarţ, fiecare tub fiind deschis în partea dinspre zona caldă (orientată în sus). La partea superioară a tubului exterior sunt două spire de inducţie (răcite cu apă) ale unui generator de înaltă frecvenţă. Prin tubul central se introduce proba sub formă de aerosoli, cu ajutorul unui curent de argon. Un al doilea curent de argon curge tangenţial, prin tubul de cuarţ intermediar şi serveşte la menţinerea plasmei.

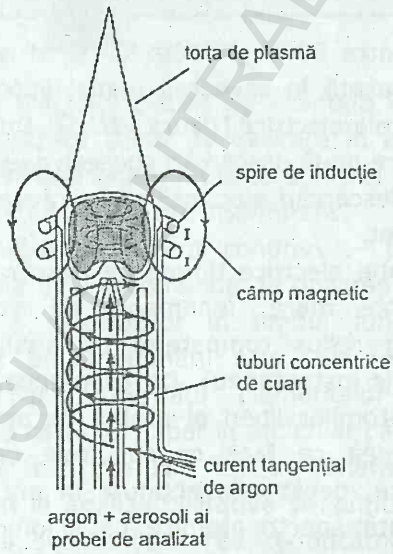


Figura VIII.10. Reprezentarea schematică a unei torţe cu plasmă cuplată inductiv.

Pentru a pune în funcţiune torţa cu plasmă, se iniţiază ionizarea argonului din curentul de argon tangenţial cu ajutorul unei scântei (produsă

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de un dispozitiv auxiliar). Ionii şi electronii rezultaţi în urma ionizării, vor interacţiona cu câmpul magnetic produs de spirele de inducţie. Această interacţie va determina apariţia unor curenţi electrici turbionari în plasma formată, ceea ce duce la creşterea temperaturii. Plasma astfel obţinută are aspectul unei flăcări în partea superioară a tubului de cuarţ. Introducerea probei prin tubul central, în curent de argon, schimbă aspectul plasmei; din centrul acesteia se formează o flacără înaltă şi îngustă, bine definită care reprezintă sursa de radiaţii propriu-zisă.

Indiferent de sursa de excitare folosită (arc electric, scânteiei electrică sau plasmă cuplată inductiv), radiaţiile emise sunt separate în funcţie de lungimea de undă cu ajutorul unui monocromator, detectate, amplificate şi înregistrate.

În practică, la alegerea surselor de excitare trebuie să se ţină cont şi de următoarele aspecte:

(i) Natura probei de analizat - astfel:

- pentru probele solide bune conducătoare de electricitate este recomandată analiza în arc sau scânteie electrică;
- pentru probele solide cu o conductibilitate electrică slaba este recomandată analiza în arc electric de curent continuu;
- pentru probele solide sub formă de pulberi fine şi a celor uşor fuzibile este recomandată analiza în scânteie electrică;
- pentru probele lichide este recomandată analiza în arc sau în scânteie electrică;
- pentru probele gazoase este recomandată analiza în scânteie electrică.

(ii) Scopul urmărit prin analiză - astfel:

- liniile spectrale ale elementelor metalice apar bine, atât în arc cât şi în scânteie electrică;
- spectrele halogenilor, carbonului, sulfului şi, în general, ale elementelor greu excitabile, apar mai bine în scânteie electrică;
- dacă proba de analizat conţine un procent mic dintr-un element care interesează, diferenţa de concentraţie este sesizată mai bine în arc electric;
- dacă în proba analizată concentraţia elementelor este mai ridicată, sensibilitatea în privinţa concentraţiei este mai ridicată la utilizarea scântii electrice etc.

(iii) Domeniul spectral în care se lucrează - astfel:

- pentru determinarea fosforului şi siliciului în domeniul vizibil este recomandat să se lucreze în scânteie electrică;
- pentru determinarea fosforului şi siliciului în domeniul ultraviolet este recomandat să se lucreze în arc electric.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VIII.5-4.
Receptorii spectrali

Ca detectori de radiaţii (receptori spectrali), în analiza spectrochimică se pot utiliza: emulsii fotografice (cazul spectrografului cu reţea plană PGS-2); termoelemente; fotoelemente; fotomultiplicatoare etc.

Stratul fotosensibil a unei plăci spectrale (fotografice) este format dintr-un strat de gelatină special preparată cu cristale fine de halogenură (bromură) de argint uniform distribuite în masa acesteia. Dimensiunile cristalelor de halogenură de argint variază între 1÷5 μ. Sub acţiunea luminii la nivelul acestor cristale are loc descompunerea bromurii de argint şi separarea atomilor de argint, care formează centrii imaginii fotografice latente (încă invizibilă). Sub acţiunea developanţilor cristalele de halogenură de argint, care cuprind centrele imaginii latente, se reduc foarte repede la argint metalic. Cristalele care nu au fost supuse acţiunii luminii, adică acele cristale care sunt lipsite de centrele imaginii latente, se reduc foarte lent. In ansamblu, primele cristale dau o imagine vizibilă de culoare neagră şi albă, celelalte cristale, în cazul când se reduc într-o oarecare măsură, conduc la o imagine voalată şi la o înnegrire mai mult sau mai puţin pronunţată pe întreaga placă fotografică.

În fotometria fotografică, înnegrirea plăcii spectrale reprezintă o mărime care „măsoară" intensitatea luminii ce a determinat înnegrirea dată. Mărimea înnegririi depinde de o serie de factori, dintre care mai importanţi sunt: intensitatea radiaţiei care a acţionat asupra stratului fotosensibil, timpul de expunere a plăcii, modul de efectuare a developării plăcii (compoziţia şi temperatura soluţiei revelatoare, durata procesului de revelare etc.). In condiţii bine determinate, înnegrirea plăcii spectrale este o funcţie reproductibilă ce poate caracteriza intensitatea luminoasă a radiaţiei care a impresionat placa fotografică. Mărimea S a înegririi plăcii spectrale revelate şi fixate se măsoară cu microfotometrul pe baza absorbţiei luminii în stratul înnegrit.

Calitatea unei plăci spectrale, implicit utilitatea ei în raport cu scopul unei analize spectrochimice, este determinată de caracteristicile emulsiilor fotografice utilizate: contrastul, sensibilitatea chimică, grosimea emulsiei, granulaţia, sensibilitatea spectrală, aureola, puterea de rezoluţie, reacţia la iluminarea intermitentă etc. Alegerea tipului de placă spectrală se face în funcţie de scopul urmărit prin analiză şi domeniul spectral în care urmează să se lucreze. După impresionarea plăcii spectrale (expunerea ei la radiaţia emisă în timpul arderii probei de analizat), aceasta se supune unui tratament chimic adecvat (developare). Placa spectrală astfel obţinută este utilizată la interpretarea rezultatelor analizei efectuate (analiza calitativă, semicantitativă şi cantitativă).

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

VIII.5-5.
APLICAŢII ANALITICE ALE SPECTROMETRIEI DE EMISIE ÎN ARC, SCÂNTEIE ELECTRICĂ ŞI PLASMĂ

Fiecare dintre metodele spectrometrice de emisie în arc, scânteie electrică sau plasmă poate fi utilizată pentru analiza calitativă şi cantitativă a atomilor din diverse probe de analizat[O.VIII-8]. Ca şi în cazul flamfotometriei, în spectrometria de emisie în arc, scânteie electrică sau plasmă, analiza cantitativă constă în identificarea poziţiilor liniilor spectrale caracteristice pentru fiecare elemet în parte, în timp ce analiza cantitativă are la bază dependenţa liniară dintre intensitatea liniei spectrale şi concentraţia atomului din probă.

O.VIII-8. În spectrometria de emisie în arc electric şi scânteie electrică se analizează predominant probe solide (sub formă de pulberi fine), în timp ce în cazul spectrometriei de emisie cu plasmă cuplată inductiv, probele supuse analizei sunt întotdeauna lichide (sub formă de soluţii).

Spre deosebire de flamfotometrie unde se pot analiza doar atomii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, spectrometria de emisie în arc, scânteie electrică sau plasmă permite analiza a unui număr mult mai mare de atomi, inclusiv atomi ai metalelor tranziţionale, ai lantanidelor şi actinidelor. Acest lucru este datorat temperaturii mult mai mari la care pot ajunge aceste surse de excitare (arcul electric, scânteia electrică sau plasma), în comparaţie cu flacăra.

Tabelul VIII.5. Valorile limitei de detecţie obţinută la analiza unor atomi prin spectrometrie cu plasmă cuplată inductiv şi flamfotometrie.

Atom	Lungimea de undă caracteristică, nm	Limita de detecţie, ng/mL	
		Flamfotometrie	ICP-AES
Aur	267,59	500	5,5
Argint	338,29	4,0	2,0
Bariu	455,36	3,0	0,9
	493,41	4,0	1,0
Bismut	223,06	-	12
Cadmiu	226,50	-	0,6
	228,80	-	1,5
Calciu	422,67	1,5	0,3
Cupru	324,75	1,5	0,3
	327,40	3,0	0,6
Lantan	550,13	20,0	0,5
	579,13	5,0	0,28
Magneziu	279,48	1,0	0,03
	403,08	1,5	0,32
Mercur	253,65	150	50
Paladiu	340,46	25	7
Zinc	213,86	1000	2,0

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Limita de detecţie obţinută în cazul acestor metode spectrometrice este mai mică decât valorile obţinute în cazul utilizării metodelor flamfotometrice. Comparativ, valorile limitei de detecţie obţinută la determinarea unor atomi prin spectrometriei cu plasmă cuplată inductiv (considerată metoda cu cea mai mare sensibilitate) şi flamfotometrie, sunt prezentate în *tabelul VIII.5*.

VIII.5-2.1. ANALIZA CALITATIVĂ

Pentru obţinerea spectrelor de emisie atomică, electrozii spectrali, încărcaţi cu proba de analizat sunt introduşi într-un dispozitiv de ardere (în care are loc excitarea probei) adecvat cu natura probei şi scopul urmărit prin analiza, radiaţia emisă în timpul arderii este preluată de sistemul dispersiv şi transformată în radiaţii monocromatice, ulterior acestea fiind înregistrate de un detector de radiaţii. Analiza spectrografică calitativă are la bază faptul că fiecare element chimic emite radiaţii de lungimi de undă bine determinate. Deoarece spectrele de emisie atomică sunt spectre optice, acestea sunt determinate de tranziţiile pe care le pot realiza electronii periferici ai atomilor. Ca urmare, lungimea de undă a radiaţiilor emise de un atom va fi direct corelată cu structura electronică a straturilor de valenţă ale atomilor, respectiv cu numărul atomic (Z). Practic, în analiza spectrografică calitativă se valorifică, sub diferite aspecte, aceasta dependenţă.

La prima vedere analiza spectrografică calitativă pare foarte dificil de realizat deoarece ar necesita identificarea unui număr foarte mare de linii spectrale. Practic nu este necesară identificarea tuturor liniilor spectrale emise de un element, ci numai identificarea „liniilor spectrale ultime". Liniile ultime ale unui element sunt acele linii spectrale care dispar ultimele din spectrul probei analizate când se micşorează concentraţia elementului din proba supusă analizei. Liniile ultime din orice spectru de emisie atomică apar la tranziţiile electronice între stările „s" şi „p". Configuraţiile electronice cele mai favorabile pentru ca aceste tranziţii să dea o linie ultimă sunt acelea în care în starea iniţială de emisie se află un singur electron. Liniile ultime sunt, de obicei, liniile de referinţă care sunt generate la tranziţia atomilor de pe nivelul fundamental pe primul nivel excitat. Experimental s-a evidenţiat faptul că la cca 70 de elemente li se poate stabili prezenţa prin metode spectrale de excitare şi înregistrare obişnuite, deoarece liniile lor ultime sunt plasate în domeniul VIS sau UV. Stabilirea prezenţei celorlalte elemente, fie că necesită metode şi aparatură specială de analiză, fie se utilizează linii spectrale mai puţin caracteristice. De exemplu, liniile cele mai sensibile ale unor elemente ca P

BCU BRAŞOV CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(1774 Å), As (1890 Å), Sb (2068 Å), Zn (2138 Å) etc., se găsesc în UV îndepărtat. Identificarea lor se poate face utilizând un spectrograf cu prismă de fluorină sau lucrând sub vid. Un alt exemplu îl constituie liniile Cs (8521 Å) şi K (7699 Å) situate în IR îndepărtat. Punerea lor în evidenţă se poate face utilizând plăci spectrale cu emulsii fotografice sensibile în infraroşu.

Evaluarea sensibilităţilor relative ale liniilor spectrului unui element este complicată, într-o anumită măsură, de ionizarea care apare în arcul electric. Teoretic sunt indicate ca linii sensibile cele atomice şi cele ionice, fără a se face vreo precizare asupra diferenţelor dintre acestea sub aspectul sensibilităţii lor. Elementele care au un singur electron excitabil pe nivelurile energetice externe (cazul metalelor alcaline) nu emit spectre ionice în arc electric. Elementele care posedă mai mult de un electron pe nivelurile energetice exterioare sunt capabile de a emite, atât spectre ionice, cât şi spectre atomice. Gradul de ionizare determină care dintre liniile spectrale, cele ionice sau cele atomice, sunt cele mai sensibile în anumite condiţii de lucru impuse.

Din punct de vedere al sensibilităţilor liniilor spectrale, atomice şi ionice, în arc electric de curent continuu, elementele pot fi grupate în patru clase:

(**i**) Elemente la care liniile atomice sunt cele mai sensibile, liniile ionice fiind absente sau foarte slabe – în această categorie intră majoritatea elementelor din cele 70 de elemente excitabile în arc electric: Li; K; Rb; Cs; Ag; Au; Cu; Cd; Zn; Ga; In; Tl; B; Te; Sn; W; Si; elementele din grupa metalelor platinice etc.

(**ii**) Elemente la care liniile atomice sunt cele mai sensibile, liniile ionice având o sensibilitate rezonabilă: Mn; Ni; V; Mg; Cr; Mo; Be; Nb; Fe (aceste consideraţii sunt în funcţie de temperatura arcului electric, deoarece in arcurile relativ fierbinţi liniile ionice pot avea, uneori, o persistenţă destul de mare).

(**iii**) Elemente la care liniile de emisie atomică şi cele de emisie ionică au sensibilităţi comparabile: Ca; Sr; Ba. După cum intensităţile liniilor Ca (4226 Å) şi Ca(3933 Å) se modifică în funcţie de temperatura arcului, modificările de temperatură determină variaţia sensibilităţilor liniilor de emisie atomice şi ionice ale acestor două elemente.

(**iv**) Elemente la care, în mod obişnuit, liniile ionice sunt cele mai sensibile: Ti; Sc; Zr; Y; un număr relativ mare dintre lantanide şi actinide. Uneori, liniile de emisie atomică au o sensibilitate mai mare în arcurile electrice „reci".

Analiza spectrografică calitativă se poate realiza în două cazuri limită:

Cazul când nu se cunoaşte compoziţia chimică a probei. In astfel de cazuri se înregistrează spectrul probei necunoscute pe aceeaşi placă spectrală alături de spectrul de emisie a fierului (sau a unui al element de referinţă - având spectrul de emisie bine cunoscut[O.VIII-9]. Cu ajutorul spectrului obţinut în

arc electric a fierului şi utilizând cataloagele cu liniile cele mai sensibile ale elementelor, se identifică la spectroproiector liniile spectrale ale diferitelor elemente prezente în probă. Identificarea se face începând cu liniile cele mai intense. Pentru siguranţă este necesar să se identifice cât mai multe linii care aparţin fiecărui element, pentru a înlătura eventualele erori determinate de suprapunerea peste aceste linii, a liniilor altui element.

O.VIII-9. Cele mai multe probe de roci si soluri conţin minerale care au o concentraţie suficient de mare de fier, pentru a produce multe dintre liniile fierului. De aceea nu este necesară spectrografierea separată a spectrului fierului.

In afara liniilor fierului se pot utiliza liniile spectrale ale altor elemente care pot fi recunoscute uşor şi relativ rapid: Ca; Mn; Mg; Ti etc.

Valoarea spectrului fierului emis de proba însăşi este avantajoasă, deoarece în cursul analizei placa spectrală este deplasată continuu sau la anumite intervale. Este aproape imposibil să se utilizeze un spectru de referinţă al fierului pentru a măsura liniile care apar în diferite spectre necesare, deoarece acestea nu se suprapun.

Cazul când se cunoaşte compoziţia chimică a probei. În cazul când proba de analizat este cunoscută descifrarea spectrului de emisie este uşurată mult dacă sub spectrul probei se înregistrează spectrele elementelor presupuse a fi prezente. In acest scop se pot utiliza combinaţii ale acestor elemente nu de puritate spectrală ci de puritate analitică. Descifrarea spectrelor este mai comodă dacă se utilizează diafragma Hartonann, care permite înregistrarea câtorva spectre succesive fără mişcarea plăcii spectrale. Prezenţa sau absenţa liniilor celor mai intense ale elementului căutat, prin observarea spectrului astfel obţinut.

Aparatura. În analiza spectrografică calitativă se pot utiliza pentru identificarea elementelor din proba de analizat spectroproiectorul (proiectorul de spectre) şi comparatorul Abbé. Informaţii privind prezenţa sau absenţa unor elemente în proba de analizat se pot obţine prin observarea atentă a culorii arcului electric şi a caracteristicilor arderii probei în cursul efectuării analizei.

- Proiectorul de spectre – poate realizeaza o mărire de 20:1 a spectrului înregistrat pe o placă fotografică, fiind utilizat în analiza spectrografică calitativă şi în cea semicantitativă. Având la dispoziţie imaginea mărită a spectrului de emisie, identificarea liniilor spectrale şi determinările semicantitative se realizează foarte uşor prin compararea spectrului analizat cu spectrele unor probe etalon (având compoziţii cunoscute), sau cu un atlas de spectre având înregistrate spectrele la acelaşi ordin de mărime şi fără aberaţii cromatice sau de sfericitate. Aparatul este prevăzut cu un dispozitiv micrometric de mişcare pentru suportul plăcii în plan orizontal după două direcţii, care permite deplasarea uşoară de la o linie la alta a unui spectru, sau

de la un spectru la altul pe placa spectrală. De asemenea, aparatul este prevăzut cu un sistem de marcare a liniilor spectrale pe placa, linii care ulterior sunt utilizate la determinările cantitative.

Variante de lucru: (i) se identifică în spectrul probei fiecare linie spectrală; (ii) se caută în spectrul probei numai liniile anumitor elemente.

Se alege din atlasul de spectre foaia cu domeniul de lungimi de undă în care este prezentă linia spectrală analizată şi apoi se fixează foia atlasului pe platanul de lucru a spectroproiectorului. Pe fiecare foaie de atlas este fotocopiat spectrul de referinţă şi are marcate principalele linii ale elementelor care emit în acea regiune spectrală. Se proiectează spectrul de pe placa spectrală pe foaia de atlas şi se suprapun spectrele de referinţă, cel de pe foaie cu cel proiectat, cu cât mai multă acurateţe. Pentru o identificare mai uşoară se fixează linia spectrală căutată pe marcajul liniar roşu de pe platan. Manipulând butoanele de deplasare a suportului plăcii spectrale se caută linia în spectrul de referinţă şi se citeşte pe scala lungimilor de undă, valoarea la care apare aceasta. Valoarea astfel determinată se utilizează la identificarea elementelor cu ajutorul unor cataloage spectrale.

• Comparatorul Abbé – este format dintr-o tăblie de oţel, care poartă în stânga obiectul de măsurat (placa spectrală, film fotografic etc.), iar în dreapta etalonul de sticlă cu o divizare de precizie de 200 mm lungime. Deasupra obiectului de măsurat este plasat microscopul de reglare, iar deasupra etalonului este plasat microscopul de măsură. Ambele microscoape sunt susţinute de un suport puternic, construit din acelaşi material ca şi tăblia mesei. Oţelul din care este confecţionat suportul şi tăblia aparatului are aproximativ acelaşi coeficient de dilatare termică ca şi sticla din care este construit etalonul. Suportul aparatului este prevăzut cu o manta de protecţie (o acoperire polimerică) contra radiaţiei termice. Tăblia mesei se poate mişca manual după slăbirea şurubului-clemă de blocare plasat sub microscopul de măsură, în direcţia de măsurare. Aceasta glisează uşor şi uniform deasupra suportului de oţel pe un sistem de lagăre sferice. După blocarea şurubului-clemă, se poate face reglajul fin şi exact al unei poziţii de măsurare cu ajutorului unui şurub fin, plasat în dreapta tăbliei de oţel. Deplasarea fină totală a mesei este de 9 mm. Pentru deplasarea planului mesei perpendicular pe direcţia de măsurare se utilizează un şurub situat în stânga tăbliei de oţel. Obiectul de măsurat este sprijinit pe tăblia mesei de o şină care poate fi deplasat în adâncime cu un şurub dinţat şi a unei cremaliere. Deplasarea totală este de aproximativ 70 mm. Cu un şurub-clemă şina este prinsă fix. Obiectul de măsurat poate avea o lungime de 24 cm.

Obiectul de măsurat este fixat pe tăblia de otel cu o clema elastica. După mărimea şi poziţia acestuia, clema se poate introduce in diferite poziţii (orificii)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ale mesei. Obiectele mai înguste de 24 mm trebuie să fie susţinute cu ajutorul unor placi de sticlă aşezate deasupra deschiderii mesei. O comparare exactă între porţiunea măsurată şi etalonul de măsură din aparat presupune ca ambele să fie situate la aceeaşi înălţime. Porţiunea de măsurat trebuie să fie plasată la cca 1÷4 mm deasupra tăbliei de oţel şi paralel cu aceasta. Sub masa de oţel a aparatului, la ambele microscoape sunt montate două oglinzi care permit iluminarea câmpului vizual a microscopului. La măsurarea unui obiect netransparent (opac), iluminarea se va face perpendicular pe acesta şi nu oblic (iluminare unilaterală) sau din flanc.

Microscopul de măsură (microscopul spiral) permite proiectarea simultană în câmpul ocularului a trei imagini: (**i**) imaginea mărită a diviziunilor şi cifrele etalonului de măsură din sticlă; (**ii**) o placă ocular divizată cu un calculator numeric orizontal; (**iii**) o placă ce se poate roti din exterior care are o spirală dublă de tip Arhimede şi un cerc divizat [*figura VIII.11*]. Diviziunea liniară care se poate vedea în interiorul calculatorului numeric indică, prin cifra sa milimetrii întregi, iar prin poziţia sa faţă de cifrele calculatorului, zecimile de milimetru. Mărirea totală a microscopului de măsură este de 35X.

La baza funcţionării comparatorului Abbé stă principiul de comparaţie a lui Abbe, conform căruia: porţiunea măsurată şi cea de comparaţie trebuie să fie dispuse liniar în sensul de măsurare, pe un suport comun, la aceeaşi înălţime. Avantajele acestei dispuneri constau în faptul că abaterile mici de la conducerea în linie dreaptă a mişcării mesei nu influenţează decât într-o măsură foarte mică precizia măsurătorii, în raport cu porţiunile de comparaţie.

VIII.5-2.2. Analiza semicalitativă

Deosebirea dintre analiza spectrografică semicantitativă şi cea cantitativă este determinată în esenţă de precizia rezultatelor. În cazul analizei semicantitative rezultatele determinărilor sunt indicate între două limite. Cu toate acestea, în foarte multe cazuri, precizia determinărilor este acceptabilă; limitele rezultatelor pot să varieze până la un ordin de mărime, însă se pot obţine şi intervale mai înguste.

Metode de analiză semicantitativă: (**i**) metoda comparării; (**ii**) metoda perechilor omoloage; (**iii**) metoda apariţiei liniilor ultime (sensibile). Aparatura – comparatorul Abbé.

Metoda comparării. Pe aceeaşi placă spectrală, în condiţii identice, se înregistrează spectrul unei probe de concentraţie cunoscută (etalon) şi spectrul probei de analizat. După prelucrarea plăcii se compară vizual

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

înegrirea liniei spectrale a elementului din proba analizată cu înnegrirea aceleiaşi linii din etalon. În cazul când concentraţia elementului în etaloanele succesive nu variază mai mult de trei ori, atunci exista totdeauna două etaloane între care să fie cuprinsă concentraţia elementului din proba necunoscută. In acest mod se poate stabili concentraţia până la un factor mai mic ca trei. Pentru a mări încrederea în rezultat este indicat să se facă compararea pe baza a 2÷3 perechi analitice.

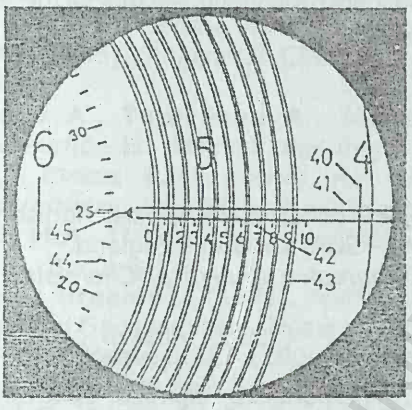


Figura VIII.11. Modul de citire a indicaţiilor din microscopul de măsură la comparatorul Abbé.

Metoda perechilor omoloage. Se alege o pereche de linii spectrale care sunt omoloage între ele, adică raportul intensităţilor acelor linii, I_1/I_2, nu depind de condiţiile de excitare şi de proprietăţile spectrale ale plăcii fotografice. O linie spectrală aparţine rocii, sau elementului introdus special în proba (standard intern), iar a doua linie spectrală aparţine elementului urmărit.Aceasta este tot o metodă de comparaţie, însă, comparându-se înegririle perechilor omoloage se elimină influenţele variaţiilor sursei de excitare. Criteriul de comparaţie este următorul: la o anumită concentraţie în probă, înegrirea liniei bazei este egală cu înegrirea liniei omoloage a elementului urmărit. Experimental s-au realizat tabele pe baza cărora se pot realiza analizele semicantitative. Pentru a se obţine o precizie corespunzătoare este necesar să fie reproduse exact condiţiile experimentale în care au fost stabilite egalităţile de înegrire prezentate în tabel: tipul spectrografului, regimul de funcţionare a sursei de excitare, forma şi dimensiunile electrozilor etc.

Metoda liniilor sensibile. În principiu, metoda constă în utilizarea liniilor ultime ale elementelor. La început se înregistrează spectrele unui şir de etaloane în care concentraţia elementului urmărit creşte, de obicei, în progresie geometrică, cu o anumită raţie. Pe baza acestor etaloane se stabileşte la ce concentraţie a elementului devin vizibile (observabile)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

diferitele linii analitice ale acestuia. Pe baza etaloanelor se stabileşte concentraţia elementului din probă. O altă variantă a acestei metode constă în înregistrarea spectrului etaloanelor prin filtru cu 6 sau cu 10 trepte, sau folosind o altă metodă de determinare a fluxului luminos într-un raport cunoscut. Pe baza spectrelor obţinute se poate stabili o corespondenţă între apariţia liniilor ultime pentru o anumită treaptă a filtrului şi o anumită concentraţie. Analiza spectrului se face cel mai comod la spectroproiector. Este necesar ca spectrul probei cu concentraţie necunoscută să fie excitat şi înregistrat în aceleaşi condiţii ca şi etaloanele.

Bibliografie

Ahrens L.H., Taylor S.R. (1961). *Spectrochemical Analysis*. Addison-Wesley Publ. Comp., Inc., Massachusetts - SUA, London - England.

Ahuia S., Jespersen N. (2006). *Compresive analytical Chemistry*, volume 47. Elsevier.

Alexeevski E.V., Golţ R.K., Musakin A.P. (1955). *Analiza cantitativă*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Alimarin I.P., Fried B.I. (1962). *Microanaliza chimică cantitativă*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Allen S.E. (eds.) (1989). *Chemical Analysis of Ecological Materials*. Blackwell, Oxford.

Armeanu V. (1971). *Analize fizico-chimice*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Baiulescu G.E., Născuţiu T. (1974). *Metode fizice de analiză a urmelor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Barnes R.B., Richardson D., Berry J.W., Hood R.L. (1945). *Flame photometry-rapid analytical procedure*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, p. 605- 616.

Becker-Ross H., Okruss M., Florek S., Heitmann U., Huang M.D. (2002). *Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured background in flame atomic absorption spectrometry*. Spectrochim. Acta Part B, 57, p. 1493-1508.

Bings N.H., Bogaerts A., Broekaert J.A.C. (2004). *Atomic Spectroscopy*. Anal. Chem., 76, p. 3313-3336.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.
Butucelea A. (1984). *Tehnici noi în spectroscopie*. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.
Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
Crompton A.T. (1996). *Determination of Anions. A Guide for the Analytical Chemist*. Springer, Berlin.
Damian Gh. (2003). *Tehnici de analiză*. Ed. Universităţii de Nord, Baia Mare.
Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.
Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.
Demetrescu A., Tutoveanu A., Ionescu M. (1966). *Analiza tehnică a minereurilor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Ebdon L., Evans E.H., Fisher A., Hill S.J. (1998). *Analytical Atomic Spectrometry*. John Wiley & Sons, Chichester.
Eliasevici M.A. (1966). *Spectroscopia atomică şi moleculară*. Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti.
Energlyn L., Brealey L. (1971). *Methdos in Geochemistry and Geophysics – Analytical Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam.
Fifield F.W., Kealey D. (2000). *Principles and practice of analytical chemistry* (5 Edition). Blackwell Science Publishing, Oxford.
Greenfield S., Jones I.L.I., Berry C.T. (1964). *High pressure plasmas as spectroscopic emission sources*. Analyst, 89, p. 713–720.
Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Pretince Hall, Englewood Cliff, New Jersey.
Hasegawa T. (2003). *Chemometrics for spectroscopic analysis*. Anal. Bioanal. Chem., 375, p. 18–19.
Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Inc., Boston.
Hillebrand W.F. (1919). *The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks*. U.S. Geol. Surv. Bull. 700, Washington.
Iorga N. (1985). *Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor*. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
Jeffery P. (1983). *Metode chimice de analiză a rocilor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Kekédy L. (1969). *Analiza fizico-chimică*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
Lupu I., Grigorescu F., Lupu L. (1986). *Analiza instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini*. Ed. Tehnică, Bucureşti.
Macarovici C.Gh. (1979). *Analiza chimică cantitativă anorganică*. Ed. Academiei RSR.
Massart D.L., Dijkstro A., Kaufmann L. (1978). *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures*. Elsevier, London.

Matei L. (1990). *Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor (curs). Vol 1: Determinarea compoziţiei chimice*. Univ. Bucureşti.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. ed. Tehnică, Bucureşti.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Shapiro L., Brannock W.W. (1962). *Rapid analysis of silicate, carbonate, and phosphate rocks*. U.S. Geol. Surv. Bull., 1144-A, U.S. Gov. Print. Office, Washington.

Shapiro L. (1975). *Rapid analysis of silicate, carbonate, and phosphate rocks*. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 597.

Sibilia J.P. (1996). *A Guido to Materials Characterization and Chemical Analysis* (Second Editon). Wiley-VCH, New York.

Smales A.A., Wager L.R. (eds.) (1960). *Methods in Geochemistry*, Interscience, New York.

Smoth M.G., Cresser M.S. (2003). *Soil & Environmental Analysis. Modern Instrumental Techniques* (Third Edition). Marcel Dekker, New York.

Ştefănescu M. (1998). *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică*. Ed. Politehnica, Timişoara.

Toggart J.E. (2002). *Analytical Methods for chemical analysis of geologic and other materials*. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-02230, ver. 5.0 [http://pubs.usgs.gov/of/2002/ofr-02-0223].

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. van Nostrand comp., New York.

Welz B., Sperling M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry* (3rd ed.). Weinheim, Wiley-VCH, New York.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IX.
SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE ATOMICĂ

Spectrometria de absorbţie atomică este o metodă de analiză cantitativă de înaltă selectivitate, care are la bază fenomenul de absorbţie al radiaţiilor electromagnetice de către atomi. Principiul acestei metode derivă din fenomenul de autoabsorbţie observat în spectrul soarelui conform căruia orice corp chimic poate absorbi acele radiaţii pe care el însuşi le poate emite, în condiţii determinate.

IX.1.
CONSIDERAŢII TEORETICE

În principiul, spectrometria de absorbţie atomică urmăreşte măsurarea absorbţiei unei radiaţii electromagnetice, de lungime de undă caracteristică de către atomii liberi ai probei, aflaţi în stare de vapori. Fenomenele care au loc în acest caz pot fi descrise astfel:

- Proba de analizat (sub formă de soluţie) este pulverizată într-un dispozitiv de atomizare unde au loc o serie de procese elementare care duc la obţinerea atomilor liberi. Transformările la care este supusă proba de analizat în acest caz sunt reprezentate schematic în *figura IX.1*.

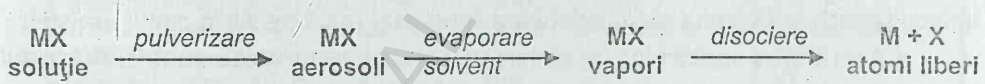
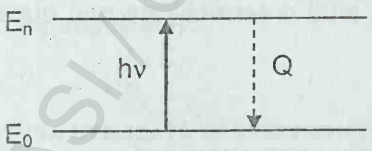


Figura IX.1. Obţinerea atomilor liberi ai probei de analizat.

- Atomii liberi astfel obţinuţi (M) absorb energie radiantă, provenită de la o sursă exterioară de radiaţii, ceea ce determină tranziţii ale electronilor de valenţă din starea fundamentală (E_0) în stări energetice superioare, în general primele nivele excitate (E_n) [*figura IX.2*].



$M + h\nu \rightarrow M^* \rightarrow M + Q$ (energie neradiantă)

$\Delta E = E_n - E_0$

Figura IX.2. Reprezentarea schematică a fenomenului de absorbţie.

Starea excitată (M*) este foarte puţin stabilă (10^{-8} secunde), astfel că după un timp foarte scurt atomii revin în starea fundamentală şi eliberează energia absorbită sub formă de energie neradiantă (Q)[O.IX-1].

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Frecvenţa radiaţiei absorbite de către atomii probei de analizat aflaţi în stare liberă ($\nu=\Delta E/h$) trebuie să fie egală cu frecvenţa radiaţiei emise cu probabilitatea cea mai mare de către atomii aceluiaşi element, care se numeşte frecvenţă de rezonanţă. Din această cauză, sursa de radiaţii exterioară utilizată în spectrometria de absorbţie atomică trebuie să fie monocromatică şi să emită linia de rezonanţă a atomului de analizat.

O.IX-1. Spectrometria de absorbţie atomică are elemente comune cu flamfotometria (obţinerea atomilor liberi ai probei se face în flacără), dar şi cu spectrometria de absorbţie moleculară (se măsoară scăderea intensităţii unei radiaţii emise de la o sursă exterioară, la trecerea acesteia printr-un mediu absorbant).

Imagimea unei astfel de tranziţii între nivelul fundamental şi nivelul energetic superior reprezintă o linie spectrală de absorbţie, iar totalitatea liniilor spectrale formează spectrul de absorbţie al atomului analizat.

În comparaţie cu spectrele de emisie atomică, spectrele de absorbţie atomică prezintă următoarele caracteristici:

- Sunt mult mai simple decât spectrele de emisie, prin urmare pentru înregistrarea lor este necesară utilizarea unui monocromator mai puţin pretenţios. Acest lucru este determinat de faptul că în cazul emisiei, numeroasele specii atomice prezente în sursa de excitare emit radiaţii cu lungimi de undă apropiate, care trebuie separate cu ajutorul unui monocromator de rezoluţie înaltă. În consecinţă, probabilitatea suprapunerii liniilor spectrale în cazul absorbţiei este mult mai mică decât în cazul emisiei.
- Acurateţea spectrelor de absorbţie nu este influenţată de mici fluctuaţii ale temperaturii sursei de atomizare (flăcării), cum se observă în cazul spectrelor de emisie. Prin urmare, mici variaţii ale debitelor celor două gaze care formează flacăra sunt mai puţin importante, atunci când se înregistrează un spectru de absorbţie atomică.

Chiar la temperaturi ridicate (până la 5000 K) majoritatea atomilor rămân în stare fundamentală. Astfel, probabilitatea ca o radiaţie să fie absorbită este mult mai mare decât probabilitatea emisiei de radiaţii, ceea ce face ca metodele de absorbţie atomică să aibă o sensibilitate mai bună decât cele de emisie atomică.

IX.2. Legea cantitativă a spectrometriei de absorbţie atomică

Atunci când o radiaţie monocromatică de frecvenţă ν şi intensitate I_0, parcurge un strat de atomi aflaţi în stare de vapori de grosime l, intensitatea radiaţiei transmise (I) este dată de legea Lambert – Beer:

$$I = I_0 . e^{-K_\nu . l} \qquad \text{(IX.1)}$$

în care: I_0, I – intensitatea radiaţiei incidente, respectiv transmise; l – lungimea stratului absorbant; K_ν - coeficient de absorbţie atomică pentru frecvenţa ν; este direct proporţional cu numărul de atomi din probă pe unitatea de volum (N):

$$K_\nu = k \cdot N \qquad \text{(IX.2)}$$

Prin logaritmare relaţia IX.2 devine:

$$A = \log \frac{I_o}{I} = 2{,}303 . k . N . l \qquad \text{(IX.3-a)}$$

$$A = const. \times C \qquad \text{(IX.3-b)}$$

în care: A – absorbanţă[O.IX-2]; C – concentraţia speciei chimice de analizat din soluţia de lucru.

Relaţia IX.3 arată că: *absorbanţa, măsurată experimental, este direct proporţională cu concentraţia speciei de analizat din soluţie, atunci când grosimea stratului absorbant este menţinută constantă.* Aceasta reprezintă legea cantitativă a spectrometriei de absorbţie atomică.

O.IX-2. Pentru a defini cantitativ absorbţia de radiaţii electromagnetice, pe lângă absorbanţă (care este mărimea cea mai convenabilă pentru caracterizarea fenomenului de absorbţie în metodele spectrometriei de absorbţie, $A = \lg I_0/I$), mai pot fi utilizate următoarele mărimi:

- transmitanţa procentuală: $T\ \% = I/I_0 \cdot 100$
- transmitanţa (T) – egală cu raportul dintre intensitatea radiaţiei transmise şi intensitatea radiaţiei incidente: $T = I/I_0$;
- absorbţia procentuală: $A\ \% = 100 - T\ \%$.

Dependenţa liniară dintre absorbanţă şi concentraţie este valabilă indiferent de temperatura la care se realizează atomizarea probei şi de valoarea energiei de excitare a atomilor din probă. Pe baza acestei dependenţe, în domeniul de concentraţie în care se respectă liniaritatea absorbanţă–concentraţie, determinările cantitative se realizează folosind metode comparative (metoda comparaţiei simple, metoda curbei de etalonare sau metoda adaosului).

IX.3. Aparatura utilizată în spectrometria de absorbţie atomică

Aparatele utilizate în spectrometria de absorbţie atomică se numesc spectrometre de absorbţie atomică şi sunt alcătuite din cinci unităţi constructive. Reprezentarea schematică a unităţilor constructive ale unui spectrometru de absorbţie atomică este prezentată în *figura IX.3.*

BUCIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sursa exterioară de radiaţii – trebuie să fie o sursă liniară, care să emită radiaţii de lungimi de undă specifice (linia de rezonanţă a atomului de analizat), monocromatice, stabile şi suficient de intense. Aceste condiţii sunt îndeplinite de lampa cu catod cavitar.

Figura IX.3. Schema bloc a unui spectrometru de absorbţie atomică.

Lampa cu catod cavitar este alcătuită din doi electrozi (catod şi anod) închişi într-un tub de sticlă sau cuarţ, în care se află un gaz inert (Ar sau Ne) la presiune mică [*figura IX.4*].

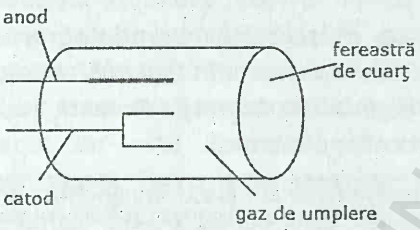
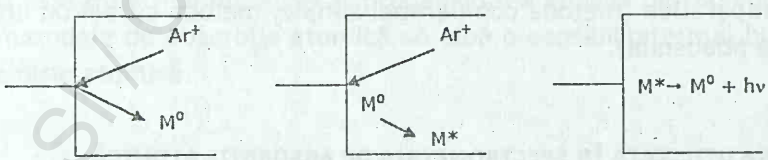


Figura IX.4. Lampa cu catod cavitar.

Anodul este constă dintr-un fir de wolfram, în timp ce catodul este confecţionat din elementul de analizat, şi are o formă scobită, pentru a mării timpul de funcţionare a lămpii. Atunci când, între cei doi electrozi ai lămpii se aplică o tensiune de 200-400 V şi un curent de 10-40 mA, în interiorul acesteia au loc descărcări electrice în urma cărora se formează ioni ai gazului inert. Ionii gazului inert bombardează catodul şi „smulg" atomi (M) de pe suprafaţa acestuia [*figura IX.5-a*]. În urma ciocnirilor dintre atomii expulzaţi de pe catod şi ionii gazului inert se generează atomi excitaţi [*figura IX.5-b*], care la revenirea în stare fundamentală emit radiaţii caracteristice – radiaţii de rezonanţă [*figura IX.5-c*].



(a) (b) (c)

Figura IX.5. Procesele care au loc în interiorul lămpii cu catod cavitar. (a) expulzarea atomilor; (b) – excitarea atomilor; (c) – emisia radiaţiei caracteristice).

Din punct de vedere constructiv, lămpile cu catod cavitar sunt de două tipuri:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• Lămpi monoelement – unde catodul cavitar este confecţionat dintr-un singur element. În acest caz pentru fiecare element analizat din probă este necesară o lampă (până în prezent sunt disponilile lămpi pentru circa 60 de elemente din sistemului periodic).

• Lămpi multielement – în acest caz, fie catodul este confecţionat dintr-un aliaj (ce conţine mai multe elemente, de exemplu: Fe–Cu–Mn, Cr–Co–Ni, Cu–Zn–Pb–Cd etc.), fie în jurul anodului sunt dispuşi concentric mai mulţi catozi, confecţionaţi din elemente diferite.

Dispozitivul de atomizare – în spectrometria de absorbţie atomică sunt utilizate două tipuri de dispozitive de atomizare, şi anume:

(i) Flacăra – este cel mai frecvent folosită pentru atomizarea probelor sub formă de soluţie. Flacăra se obţine prin arderea unui amestec de gaz carburant (acetilenă) şi gaz comburant (aer), într-un arzător de construcţie specială (tip Meker) care asigură obţinerea unei flăcări lamelare de dimensiuni bine determinate (lungime = 5–10 cm; lăţime = 0,5–1,5 cm).

La pulverizarea soluţiei de analizat în flacără sub formă de aerosoli, au loc o serie de procede elementare: de evaporare a solventului, de vaporizare a sării, de disociere a moleculelor în atomi [*v. capitolul VIII*], în urma cărora se obţin atomi ai probei de analizat în stare liberă, capabili să absoarbă radiaţia emisă de sursa exterioară[O.IX-3].

O.IX-3. Pentru exactitatea şi reproductibilitatea determinărilor este foarte important ca, pe parcursul unei analize, flacăra să fie stabilă în timp, iar acest lucru se obţine prin menţinerea constantă a debitelor gazelor de alimentare

(ii) Cuptorul electrotermal (cuptorul Massmann) – este utilizat atât pentru atomizarea probelor lichide (sub formă de soluţie), cât şi pentru cele solide. Cuptorul electrotermal este confecţionat dintr-un tub de grafit (cu lungimea de 30 mm şi diametru de 8 mm), plasat orizontal astfel ca radiaţia provenită de la sursa exterioară de radiaţii să poată trece prin el [*figura IX.6*]. În interior, tubul este acoperit cu grafit pirolitic pentru ca probele lichide sau vaporii rezultaţi în urma descompunerii termice să nu poată trece prin el. Tubul de grafit este conectat la capete la o sursă de curent de tensiune mică şi intensitate mare.

Probele lichide sunt introduse în cuptor cu o seringă, printr-un orificiu în partea centrală a tubului de grafit, în timp ce probele solide sunt introduse pe la capetele tubului în micro-creuzete de wolfram.

Un sistem de răcire cu apă, plasat în jurul tubului de grafit, permite revenirea acestuia la temperatura mediului ambiant, în timp scurt, după terminarea analizei. De asemenea, un curent de gaz inert (Ar sau N_2) circulă între tubul de grafit şi mantaua metalică pentru a evita oxidarea grafitului la temperatura de lucru cu oxigenul din aer.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

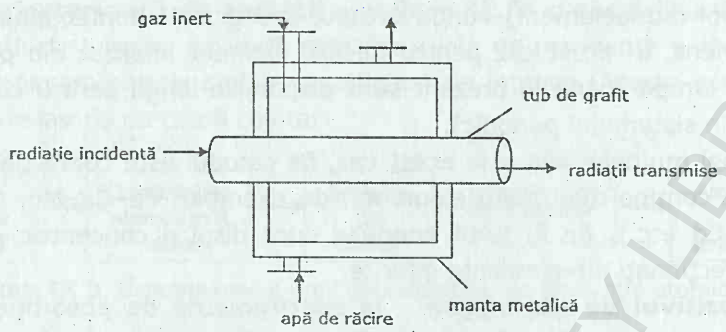


Figura IX.6. Reprezentarea schematică a cuptorului electrotermal.

Pentru efectuarea unei analize se introduce în cuptorul de grafit o cantitate de probă, iar acesta este încălzit după un anumit program de temperatură. Programul de temperatură utilizat este ales în funcţie de natura probei de analizat şi constă din trei etape:

- uscarea – proba este încălzită până la temperaturi de 110–125 °C, timp de 20–30 secunde, când are loc evaporarea solventului;
- calcinarea – în această etapă temperatura este mărită (1000–1500 °C) şi are loc volatilizatea unor compuşi (compuşi organici) din matricea probei;
- atomizarea – proba este încălzită la temperaturi ridicate (2000–3000 °C), când elementul de analizat trece sub formă de atomi liberi aflaţi în stare de vapori. Durata totală a etapei de atomizare este de 4 – 8 secunde, iar în această etapă se înregistrează absorbţia radiaţiei emise de sursa exterioară de radiaţii.

Utilizarea cuptorului electrotermal ca dispozitiv de atomizare în spectrometria de absorbţie atomică îmbunătăţeşte semnificativ sensibilitatea determinărilor cantitative. Comparativ, sensibilitatea analizei unor elemente prin spectrometrie de absorbţie atomică utilizând ca dispozitiv de atomizare flacără şi respectiv cuptorul electrotermal sunt prezentate în *tabelul IX.1*. Aceste valori nu trebuie considerate în mod absolut, deoarece ele depind la rândul lor de o serie de factori, ca de exemplu: precizia monocromatorului, temperatura sursei de atomizare, sensibilitatea detectorului etc.

Selectorul de radiaţii – este de tip monocromator, şi poate fi cu prismă sau cu reţea de difracţie, şi acoperă domeniul spectral cuprins între 200 şi 850 nm. Cu ajutorul monocromatorului se realizează izolarea domeniului spectral în care se găseşte radiaţia emisă de sursa exterioară, eliminând restul liniilor, indiferent de provenienţa lor.

Detectorul – este reprezentat de celule fotoelectrice sau de fotomultiplicatori şi are rolul de a transforma semnalul luminos într-un curent electric proporţional cu intensitatea radiaţiei.

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IX.1. Sensibilitatea determinărilor prin spectrometrie de absorbţie atomică utilizând ca dispozitiv de atomizare flacără şi cuptorul electrotermal.

Element	Dispozitiv de atomizare	
	Flacăra	Cuptor electrotermal
Ba	0,2	0,0002
Cd	0,01	0,000003
Co	0,07	0,00006
Cu	0,04	0,00004
Fe	0,06	0,000008
Hg	2,20	0,0005
Pb	0,1	0,00005
Zn	0,009	0,000002

Instrumentul de măsură – semnalul analitic obţinut de la detector este amplificat, procesat (prin conversie logaritmică) şi apoi măsurat direct în unităţi de absorbanţă. Pentru analizele uzuale, cel mai frecvent utilizate sunt spectrometrele de absorbţie atomică în care dispozitivul de atomizare este flacăra. Un astfel de spectrometru este reprezentat schematic în *figura IX.7*.

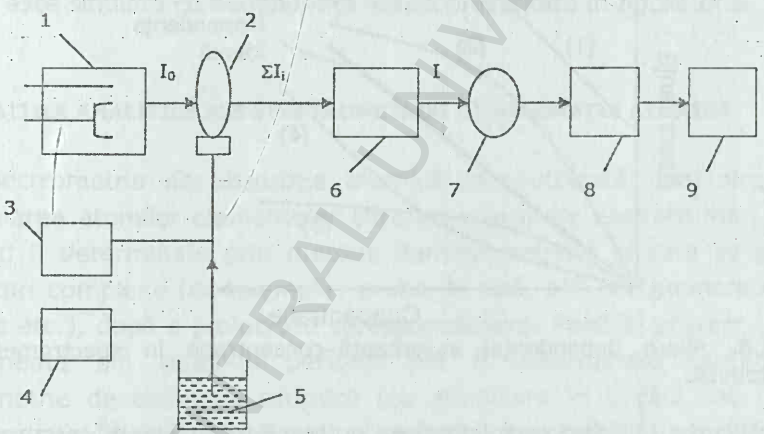


Figura IX.7. Reprezentarea schematică a unui spectrometru de absorbţie atomică. (1) sursa de radiaţii (lampa cu catod cavitar); (2) flacără (dispozitiv de atomizare); (3) butelie de gaz combustibil; (4) butelie de gaz camburant; (5) soluţie de analizat; (6) selector de radiaţii; (7) detector; (8) amplificator; (9) înregistrator.

Sursa exterioară de radiaţii (1) emite radiaţii de o anumită lungime de undă, caracteristică atomului din soluţia de analizat. Aceste radiaţii străbat flacăra (2) unde se găsesc atomii liberi ai probei distribuiţi uniform, iar o parte din radiaţia incidentă (I_0) este absorbită. Radiaţiile transmise (ΣI_i) ajung la selectorul de radiaţii (6) care izolează radiaţia caracteristică atomilor de analizat. Radiaţia selectată (I) ajunge apoi la detectorul (7), unde este transformată într-un curent electric proporţional, care este apoi amplificat (8) şi înregistrat (9).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IX.4. Analiza cantitativă

Determinările cantitative efectuate prin spectrometrie de absorbţie atomică au la bază dependenţa liniară dintre absorbanţă (A – măsurată experimental) şi concentraţia speciei de analizat, dată de legea Lambert–Beer [*ecuaţia IX.4*]. Această dependenţă (absorbanţă–concentraţie) poate fi utilizată în determinările cantitative şi este liniară numai: (**i**) pentru un anumit domeniu de concentraţie, specific fiecărui element – care se numeşte *domeniul de liniaritate al metodei*; (**ii**) pentru radiaţii monocromatice, cu o anumită lungime de undă; (**iii**) în absenţa proceselor secundare (autoabsorbţie, ionizare sau combinare). Atunci când aceste condiţii nu sunt respectate apar abateri de la liniaritate, iar dependenţa absorbanţă–concentraţie poate avea una din formele prezentate în *figura IX.8*.

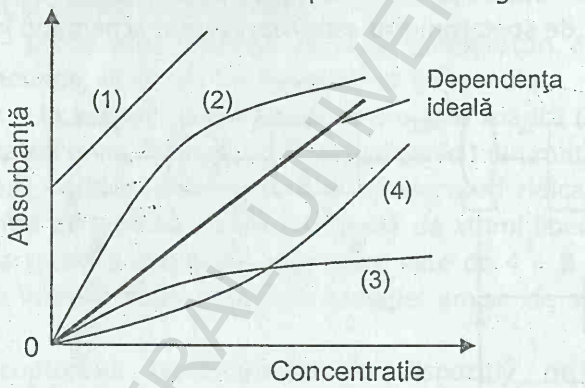


Figura IX.8. Aliura dependenţei absorbanţă–concentraţie în spectrometria de absorbţie atomică.

Astfel, curba (1) deşi este liniară ea nu trece prin origine, ceea ce indică existenţa unei absorbţii de fond datorate absorbţiei nespecifice a radiaţiei emise de lampa cu catod cavitar, atât de atomii de analizat, cât şi de alţi atomi din probă prezenţi în flacără. Pentru concentraţii mari ai atomilor de analizat, apare o curbură a dreptei spre axa concentraţiilor (curba 2).

Legea Lambert–Beer este valabilă numai când radiaţia care ajunge la detector are o bandă spectrală foarte îngustă, practic monocromatică. Atunci când monocromatorul nu separă o radiaţie monocromatică, se obţine o dependenţă neliniară (curba 3).

O aliură similară celei corespunzătoare pentru curba (3) apare şi atunci când lărgimea radiaţiei emise de către lampa cu catod cavitar este mai mare sau egală cu lăţimea radiaţiei absorbite. Procesele de ionizare ce pot avea loc

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în flacără, pot la rândul lor modifica liniaritatea dependenţei absorbanţă–concentraţie, şi determină o curbare spre axa absorbanţei curba (4). Aceasta deoarece, ionizarea atomilor este mult mai pronunţată la concentraţii mici, decât la concentraţii mari. Oricare din aceste cauze care duc la abateri de la liniaritate a dependenţei absorbanţă–concentraţie pot fi minimalizate prin alegerea adecvată a condiţiilor experimentale şi a parametrilor de funcţionare a aparatului.

În condiţii experimentale optime (care să asigure o dependenţă liniară între absorbanţă şi concentraţie), determinarea cantitativă a concentraţiei unei specii atomice din proba de analizat se poate face utilizând: metoda comparaţiei simple, metoda curbei de etalonare sau metoda adaosului. Dintre acestea, metoda curbei de etalonare este cel mai frecvent utilizată în determinările cantitative. Trasarea curbei de etalonare şi determinarea concentraţiei elementului din proba de analizat a fost prezentată în paragraful VII.5, iar aliura unei curbe de etalonare obţinute în spectrometria de absorbţie atomică este similară cu dependenţa ideală prezentată în *figura IX.8*.

IX.5. Aplicaţiile analitice ale spectrometriei de absorbţie atomică

Spectrometria de absorbţie atomică este utilizată, mai ales, pentru determinarea atomilor elementelor care au energii de excitare mari (acestea neputând fi determinate prin metode flamfotometrice) şi care se găsesc în amestecuri complexe (de exemplu: probe de apă, sol, roci, minereuri, probe biologice etc.), după o prelucrare corespunzătoare. Până în prezent, peste 60 de elemente din sistemul periodic pot fi determinate cantitativ prin spectrometrie de absorbţie atomică (cu atomizare în flacără sau în cuptor electrotermal). În *tabelul IX.2* sunt prezentate câteva aplicaţii analitice uzuale ale spectrometriei de absorbţie atomică la determinarea unor elemente chimice din diferite tipuri de probe. Pentru evaluarea performanţelor spectrometriei de absorbţie atomică la determinarea unui element trebuie să se cunoască sensibilitatea şi limita de detecţie, ambii parametrii fiind dependenţi de măsurătorile de absorbanţă, şi anume:

- Sensibilitatea – prin definiţie reprezintă concentraţia elementului de determinat (exprimată în μg/mL) necesară pentru a produce o absorbţie procentuală de 1 % (o absorbaţă de 0,0044).
- Limita de detecţie – reprezintă concentraţia elementului (exprimată în μg/mL) care produce o absorbanţă de trei ori mai mare decât zgomotul de fond al aparatului.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IX. 2. Caracteristicile analitice ale determinării unor elemente prin spectrometriei de absorbţie atomică.

Element	*Tip probă*	*Condiţii de atomizare*	*Lungimea de undă, nm*	*Domeniul de liniaritate, µg/ml*	*Limita de detecţie, µg/ml*	*Sensibilitatea, µg/ml*
Cd	apă sol, minereuri*	Flacără: aer/ acetilenă	228,8	0,05 – 2	0,001	0,01
		Cuptor electrotermal		0,5 – 2	0,00001	0,000003
Co	apă sol, minereuri, probe biologice*	Flacără: aer/ acetilenă	240,7	0,5 – 5	0,005	0,07
		Cuptor electrotermal		5 – 20	0,00021	0,00006
Cu	apă, sol, minereuri, probe biologice*	Flacără: aer/ acetilenă	324,8	1 - 5	0,003	0,04
Mn	apă sol, minereuri*	Flacără: aer/ acetilenă	279	2 – 10	0,003	0,04
Pb	apă sol, minereuri*	Flacără: aer/ acetilenă	283,3	4 – 20	0,01	0,1
Fe	apă, sol, minereuri, probe biologice*	Flacără: aer/ acetilenă	302	0,5 – 5	0,005	0,06
Zn	apă, sol, minereuri, probe biologice*	Flacără: aer/ acetilenă	213,8	0,2 – 2	0,001	0,009

Notaţii: * - după o prelucrare corespunzătoare a probelor.

BCU "I. CREANGĂ" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aşa cum se poate observa din *tabelul IX.2*, spectrometria de absorbţie atomică este o metodă sensibilă, selectivă şi permite determinarea unor concentraţii mici de element din probe complexe (limita de detecţie este mică). Deşi selectivitatea determinărilor prin absorbţie atomică este bună, în unele cazuri pot apare efecte de matrice. Pentru ca efectele de matrice să nu denatureze rezultatul analizei, este necesar ca soluţiile etalon (utilizate pentru trasarea curbei de etalonare) şi probele de analizat să aibă o compoziţie cât mai apropiată, sau în anumite cazuri este recomandată utilizarea metodei adaosurilor.

Bibliografie

Armeanu V. (1971). *Analize fizico-chimice*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Baiulescu G.E., Născuţiu T. (1974). *Metode fizice de analiză a urmelor*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Bîlbă D., Bulgariu L. (2005) *Metode spectrometrice de analiză, Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Damian Gh. (2003). *Tehnici de analiză*. Ed. Universităţii de Nord, Baia Mare.

Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Ebdon L., Evans E.H., Fisher A., Hill S.J. (1998). *Analytical Atomic Spectrometry*. John Wiley & Sons, Chichester.

Ediger R.D., Peterson G.E., Kerber J.D. (1974). *Application of the graphite furnace to saline water analysis*. Atom. Absorpt. Newslett., 13, p. 61-74.

Eliasevici M.A. (1966). *Spectroscopia atomică şi moleculară*. Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti.

Fifield F.W., Kealey D. (2000). *Principles and practice of analytical chemistry* (5 Edition). Blackwell Science Publishing, Oxford.

Gilmutdinov A.Kh., Radziuk B., Sperling M., Welz B., Nagulin K.Yu. (1996). *Spatial distribution of radiant intensity from primary sources for*

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atomic absorption spectrometry. 2. Electrodeless discharge lamps. Appl. Spectrosc., 50, p. 483-496.

Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques.* Pretince Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

Harnly J.M. (1999). *The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector.* J. Anal. Atom. Spectrom., 14, p. 137-144.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry.* McGraw-Hill Inc., Boston.

Hasegawa T. (2003). *Chemometrics for spectroscopic analysis.* Anal. Bioanal. Chem., 375, p. 18–19.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Lupu I., Grigorescu F., Lupu L. (1986). *Analiza instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Mocanu R., Simion C., Dulman V. (1983). *Analiza unor elemente rare, majore sau în urme.* Litogr. I.P. Iaşi.

Montaser A., Golightly D.W. (Eds.) (1992). *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectromety* (2nd ed.). VCH Publishers, Inc, New York.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică.* Ed. Tehnică, Bucureşti.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis.* CRC Press, London.

Radziuk B., Romanova N.P., Thomassen Y. (1999). *Evaluation of internal standardisation in electrothermal atomic absorption spectrometry.* Anal. Commun., 36, p. 13–16.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.* Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Sommer L. (1989). *Analytical Absorption Spectrometry in the Visible and Ultraviolet.* Akademiai Kaido, Budapest.

Ştefănescu M. (1998). *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică.* Ed. Politehnica, Timişoara.

Welz B., Sperling M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry* (3rd ed). Wiley-VCH Weinheim, New York.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis.* van Nostrand comp., New York.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CHIMIE UNIVERSITY LIBRARY

X.
SPECTROMETRIA DE RADIAŢII X

Radiaţiile X sunt radiaţii electromagnetice care au lungimi de undă mici (cuprinse între 10^{-1}–10^{2} Å) şi energie mare, şi pot fi utilizate în chimia analitică pentru analize calitative, cantitative şi de structură. Radiaţiile X au fost descoperite în 1895 de către *W.C. Roentgen*, care pe baza experimentelor efectuate a putut stabili cele mai importante caracteristici a acestor radiaţii, şi anume: sunt invizibile pentru ochiul liber şi produc fluorescenţă în unele substanţe cristaline naturale (de exemplu: blenda – sulfura de zinc); acţionează asupra emulsiei fotografice; produc ionizarea atomilor; sunt penetrante.

X.1.
CONSIDERAŢII GENERALE

Radiaţiile X se obţin în urma unor interacţii neelastice între atomi şi un fascicul de particule (electroni) sau radiaţii care au o energie mai mare decât cea necesară expulzării unui electron din straturile interne ale atomilor. În urma interacţiei atomilor cu un fascicul de electroni se obţine o radiaţie X cu o distribuţie continuă a intensităţii în funcţie de lungimea de undă, care se numeşte şi „radiaţie albă". Atunci când atomii interacţionează cu un fascicul de radiaţii (chiar de radiaţii X), au loc ionizări interne ale atomilor, iar radiaţia X obţinută are o distribuţie discretă şi poartă numele de „radiaţie X caracteristică".

Radiaţia X caracteristică unui atom apare ca urmare a tranziţiilor ale electronilor din straturile interne ale atomului. Astfel, în urma ionizării interne (datorită interacţiei cu fasciculul de radiaţii), golul creeat prin scoaterea unui electron din straturile K sau L este completat de un electron dintr-un strat exterior (L sau M). Aceste tranziţii duc la emiterea unei cuante de radiaţii X [*figura X.1*], a cărei energie este egală cu diferenţa energiilor de legătură ale straturilor între care are loc tranziţia.

Spectrele de radiaţii X ale atomilor au mai puţine linii, sunt mai simple şi mai uşor de interpretat decât spectrele corespunzătoare din domeniile ultraviolet şi vizibil. Acest lucru este datorat faptului că tranziţiile cu emisie de radiaţii X au loc între nivele energetice cu structură mai simplă (straturile electronice interne au o structură mai simplă decât straturile electronice externe) şi care sunt populate cu un număr mai redus de electroni. În funcţie de modul de interacţiune a radiaţiilor X cu atomii probei de analizat, spectrometria de radiaţii X cuprinde trei categorii de metode de analiză:

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **Metode bazate pe emisia de radiaţii X de către atomii liberi ai probei** – unde determinarea lungimii de undă a radiaţiilor emise stă la baza analizei calitative, în timp ce determinarea intensităţii radiaţiilor emise este utilizată pentru analiza cantitativă. Emisia de radiaţii X în care pentru excitare se folosesc fascicule de electroni are puţine aplicaţii analitice. Mult mai utilizată este emisia de radiaţii X, în care pentru excitare se folosesc fascicule de radiaţii X cu energie mare (când are loc ionizarea internă a atomului), şi care stă la baza determinărilor calitative şi cantitative prin metoda numită „fluorescenţă de radiaţii X".

• **Metode bazate pe absorbţia de radiaţii X de către atomii liberi ai probei** – la absorbţia radiaţiilor X nu apar linii de absorbţie, ci numai anumite discontinuităţi corespunzătoare anumitor lungimi de undă, caracteristice atomului analizat. Poziţia acestor discontinuităţi stă la baza analizei calitative, în timp ce măsurarea coeficientului de absorbţie de masă permite determinarea cantitativă a atomilor din proba de analizat. Aceste metode de analiză au o utilizare restrânsă din punct de vedere aplicativ.

• **Metode bazate pe difracţia radiaţiilor X de către planurile de atomi ale unor cristale** – deşi nu fac parte din categoria metodelor spectrometrice, aceste metode sunt utilizate pentru analiza de structură şi pentru determinarea fazelor cristaline, dar poate fi folosită şi în determinări cantitative.

X.2. Fluorescenţa de radiaţii X

Fluorescenţa de radiaţii X este o metodă spectrometrică de emisie, care constă în obţinerea spectrului de radiaţii X caracteristic atomilor din proba de analizat, folosind ca sursă de excitare un fascicul primar de radiaţii X, de intensitate mare.

X.2-1. Principiul metodei

Principiul metodei poate fi descris astfel: un fascicul de radiaţii X (de intensitate mare, provenit de la o sursă primară) este dirijat spre probă şi produce excitarea atomilor acesteia. Revenirea atomilor excitaţi la starea fundamentală duce la emisia unei cuante de radiaţie X, care are o lungime de undă caracteristică atomilor prezenţi în proba analizată. Se obţine astfel un spectru secundar de radiaţii X caracteristice.

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

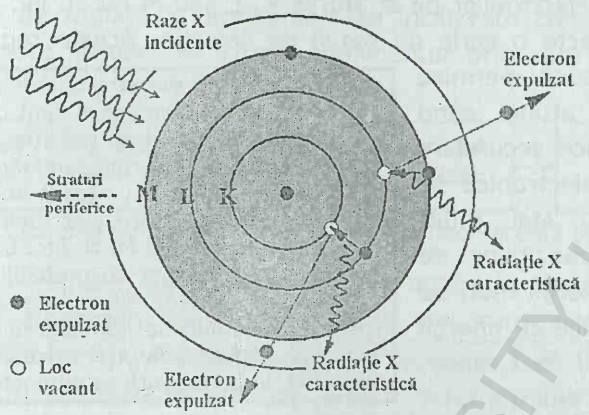


Figura X.1. Diagrama nivelelor energetice ale unui atom pentru tranziţii de radiaţii X.

Schematic obţinerea spectrului caracteristic de radiaţii X este prezentat în *figura X.2*, iar procesele succesive care duc la apariţia acestuia sunt:

(i) electronii interni ai atomilor probei de analizat sunt expulzaţi (ionizarea internă) datorită ciocnirii cu radiaţiile X provenite de la sursa de radiaţii (radiaţii X primare);

(ii) electronii din straturile interne ocupă locurile rămase vacante de pe straturile interne (straturile K, L sau M);

(iii) datorită acestor tranziţii se emit cuante de radiaţii X caracteristice, care se propagă în toate direcţiile.

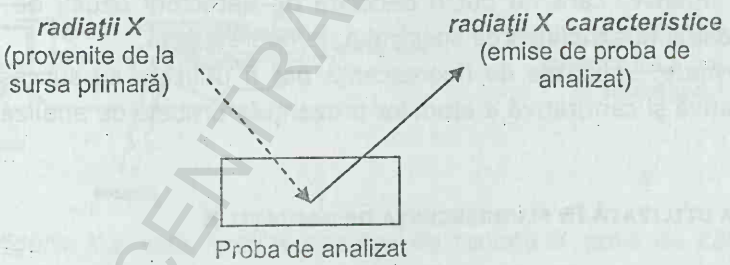


Figura X.2. Obţinerea radiaţiilor X caracteristice în fluorescenţa de radiaţii X.

Astfel, dacă o cuantă de radiaţii X, de energie $h\nu$ (suficient de mare), provenită de la o sursă primară, se ciocneşte cu un atom al probei de analizat, în urma ciocniri are loc ionizarea internă a acestuia, fiind eliberat un electron din stratul K al atomului. Deoarece atomul nu poate rămâne în această stare, un alt electron dintr-un strat superior (de exemplu L), ocupă locul rămas liber în stratul K. În urma acestei tranziţii se emite o cuantă de radiaţii X caracteristică, de energie $h\nu_1$, denumită $K\alpha$, după natura tranziţiei efectuate de electron[O.X-1].

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tranziţiile electronilor pe straturile K, L sau M nu au loc întâmplător, ci trebuie să respecte o serie de reguli de selecţie. Aceste reguli de selecţie stabilesc că, sunt permise tranziţii numai atunci când numerele cuantice secundare ale orbitalelor electronice se schimbă cu 1. Mai mult, probabilitatea tranziţiilor de pe orbitali cu energii mari pe orbitale electronice cu energii din ce în ce mai mici scade, ceea ce duce la apariţia unor radiaţii caracteristice de intensităţii din ce în ce mai scăzute, şi cu lungimi de undă din ce în ce mai mici: Kα, Kβ, Kγ; Lα, Lβ, Lγ etc.

O.X-1. Electronii din straturile K au energia cea mai mică, şi prin urmare ei sunt cei mai uşor de expulzat la interacţia cu radiaţia X provenită de la sursa primară. În urma eliminării unui electron din stratul K, pe locul vacant vor trece cu cea mai mare probabilitate electronii din stratul L, apoi cei din straturile M, N, etc. Locul vacant din stratul K este ocupat cu probabilitatea cea mai mare de un electron situat în stratul L, iar linia spectrală obţinută se numeşte linia K_α. Dacă pe locul vacant din stratul K trece un electron din stratul M, linia obţinută se numeşte K_β.

Din cele discutate până acum, se poate spune că:

- deoarece ionizarea în acest caz se face cu radiaţii de energie mare, electronii de valenţă nu sunt supuşi excitării, prin urmare spectrul de fluorescenţă nu se complică, iar legătura chimică nu se distruge;
- regulile de selecţie limitează drastic posibilitatea tranziţiilor, ceea ce duce la obţinerea unui număr relativ mic de linii în spectru, ce pot fi identificate uşor;
- tranziţiile cu probabilitate mică duc la apariţia unor linii spectrale foarte puţin intense, care nu pot fi decelate de detectorii uzuali de radiaţii, contribuind astfel la simplificarea spectrului de fluorescenţă.

Prin urmare, spectrele de fluorescenţă pot fi utilizate cu succes pentru analiza calitativă şi cantitativă a atomilor prezenţi în probele de analizat.

X.2-2. Aparatura utilizată în fluorescenţa de radiaţii X

Aparatele utilizate în spectrometria de fluorescenţă de radiaţii X se numesc generic spectrometre de fluorescenţă de radiaţii X, şi cuprind patru componente principale. Schema de principiu a unui astfel de spectrometru este prezentată în *figura X.3*.

Sursa primară de radiaţii X – este un tub Röentgen care constă dintr-un corp de sticlă vidat în care se găsesc doi electrozi: catodul şi anodul sau anticatodul [*figura X.4*] şi funcţionează pe baza accelerării într-un câmp de înaltă tensiune a electronilor emisi de catod. Electronii astfel obţinuţi ciocnesc anodul (sau anticatodul) şi generează radiaţii X caracteristice anticatodului.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Datorită emisie de radiaţii X, anticatodul se încălzeşte considerabil, şi din această cauză este necesar un circuit suplimentar prin care circulă apă de răcire.

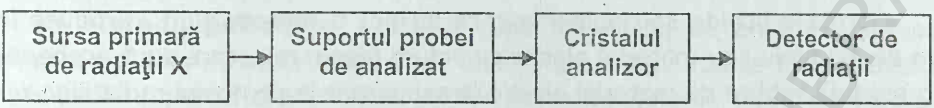


Figura X.3. Schema bloc a unui spectrometru de fluorescenţă de radiaţii X.

Radiaţiile X primare astfel obţinute sunt emise în toate direcţiile, dar părăsesc tubul Roentgen numai cele care vin spre direcţia ferestrei, confecţionate din beriliu. Fereastra de beriliu[O.X-2] trebuie să fie suficient de largă pentru ca fasciculul de radiaţii X să cadă pe o suprafaţă cât mai mare de probă.

O.X-2. Beriului este un element cu caracter metalic, suficient de rigid, şi care are un număr de ordine mic, motiv pentru care la o grosime redusă este practic transparent pentru radiaţiile X.

În funcţie de natura probei analizate, se alege un anticatod adecvat confecţionat dintr-un metal care să nu fie conţinut în probă (de exemplu: Cu, Fe, Co, Ni, Mo etc.), deoarece radiaţiile care părăsesc tubul Röentgen sunt de două tipuri: (i) o radiaţie de fond cu spectru larg; (ii) una sau mai multe radiaţii caracteristice ale metalului din care este confecţionat anticatodul.

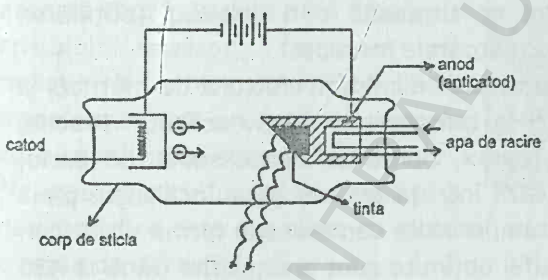


Figura X.4. Reprezentarea schematică a unui tub Röentgen.

În *figura X.5* este ilustrat spectru de radiaţii X emis de către un tub Röentgen cu anticatod confecţionat din molibden, la diferite valori de energie. Se poate observa că, cu cât energia necesară emisiei este mai mare cu atât spectrul de radiaţii X este mai bine definit. De aceea este foarte importantă alegerea tensiunii de lucru a tubului Röentgen.

Radiaţiile X care părăsesc tubul Röentgen – radiaţii X primare – sunt de aproximativ 1000 de ori mai intense decât radiaţiile ce urmează a fi obţinute prin fluorescenţă, acestea fiind dirijate asupra probei de analizat.

Suportul probei de analizat – deoarece prin această metodă pot fi analizate atât probe solide cât şi lichide, suportul în care va fi pusă proba este diferit, şi anume:

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• probele solide se introduc sub formă de secţiuni şlefuite sau pulberi presate cu suprafaţa de 1 cm^2, care să aibă o compoziţie omogenă (pentru a evita fenomenele de absorbţie necontrolate);

• probele lichide sau pulberile care nu pot fi presate sunt introduse în cuve de aluminiu sau material plastic cu volum foarte mic, care sunt acoperite cu o peliculă subţire de material plastic (transparent în domeniul radiaţiilor X).

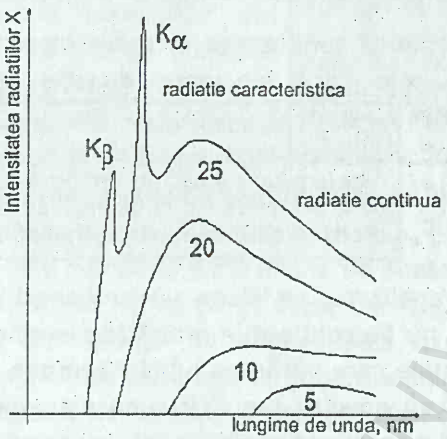


Figura X.5. Spectrul de emisie a unui tub Röentgen cu anticatod de molibden.

Pentru prepararea materialului ce urmează a fi analizat (obţinerea probei pentru analiză) se utilizează următoarele metode:

• **Metoda fuziunii** – oferă posibilitatea eliminării efectului de matrice, şi constă în dizolvarea rapidă a probei la temperaturi relativ scăzute. Practic, proba se amestecă cu dizolvantul (borax, borat de siliciu, sulfat de bariu, pirosulfat de potasiu), se omogenizează într-un creuzet şi se încălzeşte până la topire, după care este turnată la temperatura camerei sub formă de discuri şi lăsată să se răcească. Discurile astfel obţinute sunt preîncălzite până la 450 °C şi apoi răcite din nou. Dacă proba a fost bine preparată, după răcire ea trebuie să aibă o culoare omogenă, uniformă şi trebuie să fie netedă.

• **Metoda soluţiilor** – şi prin această metodă se elimină efectele granulaţiei şi se minimalizează efectul de matrice, şi constă în dizolvarea probei de analizat într-un solvent adecvat şi utilizarea soluţiei astfel obţinute la analiza de fluorescenţă. Utilizarea acestei metode pentru prepararea probelor este limitată de găsirea unui dizolvant adecvat.

• **Metoda soluţiilor solide** – în acest caz se utilizează o cantitate mică de probă (4–10 mg), care se amestecă cu un volum mic dintr-un amestec format din HF : HNO_3 : H_2O (5 : 2 : 3). Amestecul se lasă pe baie de apă, până când proba se descompune. Peste proba adusă la sec se adaugă HNO_3, iar soluţia obţinută se amestecă cu 500 mg hârtie cromatografică mărunţită,

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

când se formează o pastă care este apoi uscată la 80°C. Pasta obţinută este mojarată şi apoi pastilată. Pastila obţinută (diametru de 2,5 cm) este expusă la fasciculul de radiaţii X.

• **Metoda pulberilor** – atunci când materialul de analizat este sub formă de pulberi, acestă trebuie să aibă o granulaţie foarte fină şi trebuie introdus în suportul probei încât să fie eliminate golurile şi să se obţină o densitate uniformă. Din această cauză, peste proba de analizat se poate pune un strat subţire de material plastic, sau proba poate fi pastilată sub formă de discuri compacte.

Pregătirea adecvată a probei de analizat are o importanţă deosebită mai ales atunci când urmează a fi efectuate analize cantitative, când pentru a obţine rezultate reproductibile este necesar ca proba analizată să fie cât mai compactă. Suportul cu proba de analizat se aşează în drumul radiaţiilor X provenite de la sursa primară (tub Röentgen) sub un anumit unghi caracteristic.

Cristalul analizor – are rolul de a separa radiaţiile caracteristice elementelor din proba analizată. Aşa cum am văzut, în urma interacţiei radiaţiilor X provenite de la sursa primară cu proba de analizat, atomii probei emit radiaţii X caracteristice, care se împrăştie în spaţiu sub formă conică. Din această cauză, înainte de a ajunge la cristalul analizor, fasciculul de radiaţii X emis de probă este transformat într-un fascicul paralele cu ajutorul unui sistem de fante[O.X-3]. Acest fascicul paralel de radiaţii X caracteristice este dispersat cu ajutorul cristalului analizor, care acţionează ca o reţea de difracţie.

O.X-3. Sistemul de fante utilizat în acest scop (denumite şi fante Soller) este alcătuit din 10–12 plăcuţe de plumb puternic absorbante, cu grosimea de 0,05 mm, lunime de 10–15 cm şi deschidere de 0,25–2 mm.

Difracţia radiaţiilor X provenite de la proba de analizat se realizează conform relaţiei lui Bragg:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin\theta \qquad (X.1)$$

în care: n – ordinul de interferenţă (n = 1, 2, 3,...etc.,); λ - lungimea de undă a radiaţiilor difractate; d – distanţa dintre planele reticulare ale cristalului analizor; θ - unghiul de incidenţă al radiaţiei.

Pentru a se obţine radiaţii difractate cu lungimi de undă diferite, cristalul analizor[O.X-4] se roteşte, modificându-se astfel unghiul de incidenţă al radiaţiei provenite de la probă.

O.X-4. Sistemul de separare a radiaţiilor în funcţie de lungimea de undă alcătuit din: cristalul analizor care se deplasează sincron cu detectorul şi sistemul de fante se numeşte goniometru. În goniometru, cristalul analizor este plasat în centrul acestuia.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a putea fi utilizat la separarea radiaţiilor X provenite de la probă, în funcţie de lungimea lor de undă, cristalul analizor trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: (**i**) să aibă o compoziţie chimică adecvată, astfel încât fluorescenţa lui să nu se suprapună peste fluorescenţa atomilor din proba de analizat[O.X-5]; (**ii**) să aibă o suprafaţă suficient de mare ca să permită analiza întregului fascicul de radiaţii; (**iii**) să nu aibă o structură de tip „mozaic", cu diverse orientări unghiulare, care să ducă la lărgirea liniilor spectrale de fluorescenţă şi să reducă intensitatea picului; (**iv**) să aibă o distanţă reticulară (d) adecvată pentru analiză.

O.X-5. În cazul în care se analizează lungimi de undă mai mici de 3 angstromi, cristalul analizor nu trebuie să conţină elemente a căror număr atomic Z să fie mai mare de 20. Astfel, radiaţiile caracteristice ale cristalului analizor au lungimi de undă foarte mari şi vor fi absorbite de aer înainte de a ajunge la detector. În cazul în care se analizează radiaţii cu lungimi de undă mai mari, cristalul analizor poate să conţină orice element cu număr atomic Z mai mare de 20.

În *tabelul X.1* sunt prezentate caracteristicile câtorva dintre cele mai utilizate cristale analizoare în spectrometria de fluorescenţă de radiaţii X.

Tabelul X.1. Cristale analizoare utilizate în fluorescenţa de radiaţii X.

Cristal	Valoarea 2d, Å	Cristal	Valoarea 2d, Å
Cuarţ	3,636	Fluorură de calciu	6,320
Aluminiu	2,338	$NH_4H_2PO_4$	10,648
Topaz	2,712	Gips	15,185
Silicon	3,135	Mică	19,920
Fluorură de litiu	4,028	Ftalat de potasiu	26,400
Clorură de sodiu	5,639	Stearat de plumb	100,400

Cristalul analizor[O.X-6] poate avea diverse forme; cele mai frecvent utilizate în efectuarea determinărilor experimentale sunt cristalele analizoare cu feţe paralele (cristale analizoare plane) şi cele cu feţe curbate (cristale curbate).

O.X-6. Pentru analiza atomilor elementelor uşoare se poate utiliza un cristal analizor confecţionat din cuarţ (2d = 3,636 Å), în timp ce pentru analiza atomilor elementelor chimice grele se utilizează frecvent cristale analizoare confecţionate din fluorură de litiu (d = 2,014 Å).

Detectorul de radiaţii – are rolul de a număra radiaţiile X (fotoni X) emişi de proba de analizat, iar valoarea obţinută este afişată digital sau introdusă într-un sistem de procesare a datelor care o transformă direct în unităţi de intensitate. Deoarece pentru numărarea fotonilor X se utilizează un numărător de impulsuri, detectoarele utilizate în spectrometria de fluorescenţă de radiaţii X se mai numesc şi contoare.

În funcţie de modul lor de funcţionare, detectoarele utilizate în acest caz pot fi: (**i**) detectoare cu gaz (contoare proporţionale) – care înregistrează un

puls de curent rezultat din numărarea perechilor ion–electron; (**ii**) detectoare cu semiconductori – care înregistrează un puls de curent rezultat din formarea perechilor electron–gol; (**iii**) detectoare cu scintilaţii – care numără impulsurile luminoase create atunci când o radiaţie X trece printr-un material fosforescent.

Cei mai frecvent utilizaţi detectori în spectrometrele de fluorescenţă de radiaţii X sunt detectorii cu gaz (contoarele proporţionale). Un astfel de detector este confecţionat dintr-un tub umplut cu gaz (10 % metan şi 90 % argon), în care sunt introduşi doi electrozi: un fir central (anodul) şi un tub metalic (catodul) [*figura X.6*].

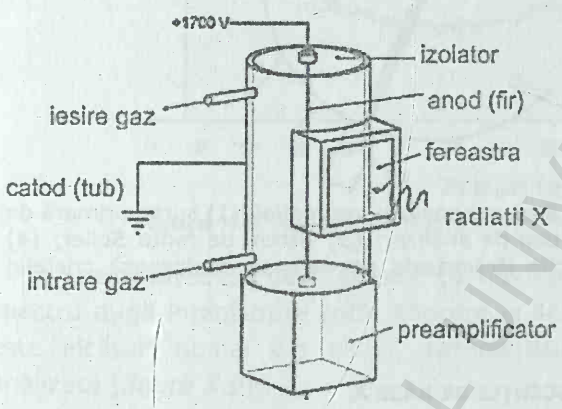


Figura X.6. Reprezentarea schematică a unui contor proporţional utilizat în spectrometria de fluorescenţă de radiaţii X.

Radiaţiile X, care ajung la detector, provoacă ionizarea gazului din interiorul tubului, iar electronii astfel obţinuţi sun acceleraţi de câmpul electric intens, care există între anod şi catod. În deplasarea lor, electronii provoacă ionizarea altor molecule de gaz, rezultând electroni secundari şi ioni. Acest fenomen, denumit descărcare în avalanşă, amplifică semnificativ curentul electric, a cărui intensitate este direct proporţională cu energia radiaţiilor X, dar invers proporţională cu lungimea lor de undă.

În funcţie de modul de construcţie, există două tipuri de spectrometre de fluorescenţă de radiaţii X, şi anume:

- Analizoare secvenţiale – în care sistemul cristal analizor–detector se roteşte sincron şi parcurg toate unghiurile posibile [*figura X.7*]. Semnalul obţinut în acest caz este o curbă cu mai multe picuri. Aceste analizoare sunt preferate deoarece permit analiza simultană a mai multor elemente, dar necesită un timp de analiză mare, ceea ce reprezintă principalul lor dezavantaj.
- Analizoare multicanal – care prin construcţie au mai mulţi detectori care măsoară simultan radiaţia emisă de probă, fiecare dintre perechile cristal

BCU "ALECU RUSSO" DE LA UNIVERSITATEA DE STAT DIN BĂLŢI

analizor–detector fiind situate la un anumit unghi (θ) prestabilit şi caracteristic unui anumit element. Aceste tip de spectrometre sunt preferate pentru aplicaţiile industriale, unde probele au compoziţii asemănătoare, iar analizele trebuie efectuate rapid. Din păcate astfel de analizoare nu pot fi utilizate pentru analiza unor probe necunoscute (care conţin alte elemente decât cele pentru care există sistem de detecţie).

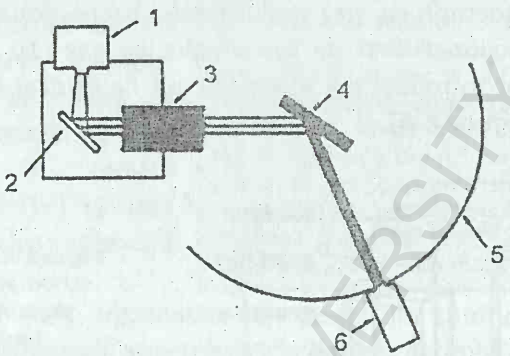


Figura X.7. Reprezentarea schematică a unui analizor secvenţial. (1) sursa primară de radiaţii X; (2) suportul ce conţine proba de analizat; (3) sistem de fante Soller; (4) cristal analizor; (5) cercul de difracţie (traiectoria pe care se deplasează cristalul analizor şi detectorul); (6) detector.

X.2-3.
APLICAŢII ANALITICE ALE FLUORESCENŢEI DE RAZE X

Fluorescenţa de radiaţii X este o metodă de analiză deosebit de sensibilă, care permite atât identificarea atomilor din proba de analizat (analiza calitativă), cât şi determinarea acestora (analiza cantitativă).

Analiza calitativă – prin fluorescenţă de radiaţii X, analiza calitativă se realizează simplu şi rapid, metoda este nedistructivă[O.X-7], iar simplitatea spectrelor de fluorescenţă face posibilă identificare cu uşurinţă a elementelor din proba analizată. Pentru realizarea unei analize calitative, proba de analizat şi introduce în suport (confecţionat adesea din materiale organice rezistente), se expune radiaţiilor X provenite de la sursa primară şi se înregistrează spectrul de fluorescenţă al probei.

O.X-7. În cazul analizei calitative, probele de analizat pot fi introduse sub orice formă, chiar şi sub formă de fragment sau un singur cristal. Totuşi se preferă introducerea probei sub formă de pulbere fină.

Pentru detectarea chiar şi a elementelor aflate în concentraţii mici în proba de analizat, intensitatea radiaţiilor X provenite de la sursa primară trebuie să aibă o energie mare, şi trebuie să acopere tot spectrul de

fluorescenţă. Din această cauză, în spectru înregistrat apare pe lângă radiaţia de fluorescenţă caracteristică elementelor de analizat (liniile de fluorescenţă), şi o radiaţie continuă, care are un spectru larg, şi care este datorată interacţiunii electronilor cu câmpul electric al nucleului [*figura X.8*].

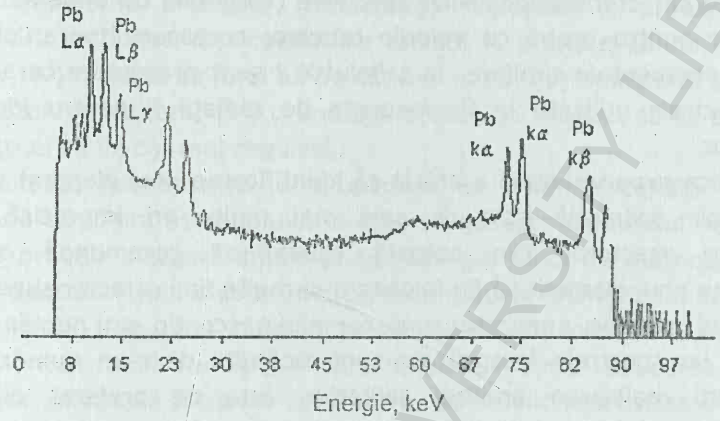


Figura X.8. Spectru de fluorescenţă de radiaţii X a plumbului.

Spectrometrele de fluorescenţă moderne elimină radiaţii continuă din spectru după înregistrare (prin aducere la linia de bază), iar spectrul obţinut este alcătuit numai din picuri, caracteristice fiecărui element din proba analizată [*figura X.9*].

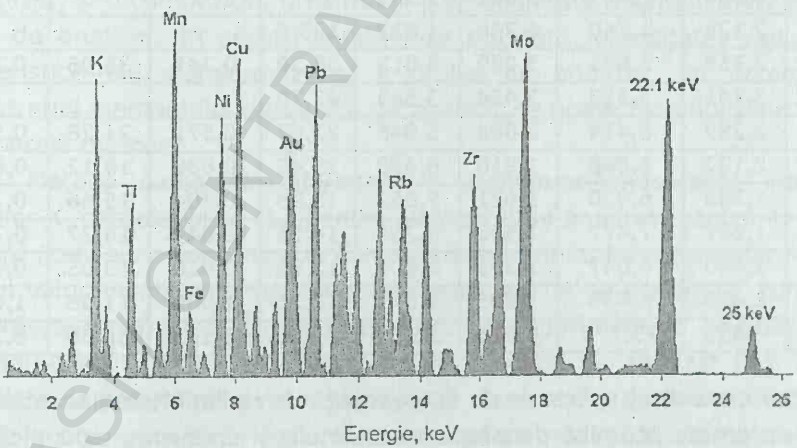


Figura X.9. Spectrul de fluorescenţă de radiaţii X obţinut după eliminarea radiaţiei continue.

Înregistrarea spectrelor de fluorescenţă de radiaţii X se poate face fie în funcţie de lungimea de undă a radiaţiei emise (măsurată în Å), fie în funcţie de energia acestor radiaţii (măsurată în keV). Indiferent de modul de

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

înregistrare a spectrelor, pentru identificarea unui element din proba de analizat se utilizează predominant liniile principale din seriile K şi L, care sunt liniile cele mai intense.

Identificarea elementului din proba de analizat constă practic în compararea caracteristicilor liniilor spectrale (lungimea de undă sau energia) înregistrate pentru probă cu valorile tabelate corespunzătoare, obţinute în condiţii experimentale similare. În *tabelul X.2* sunt prezentate caracteristicile liniilor spectrale utilizate în fluorescenţa de radiaţii X pentru identificarea elementelor.

Practica experimentală a arătat că identificarea unui element utilizând o singură linie spectrală este de cele mai multe ori imprecisă, datorită suprapuneri acestora. Din această cauză, se recomandă ca pentru identificarea unui element să fie folosite mai multe linii caracteristice acestuia. Atunci când probele analizate sunt complexe (conţin un număr mare de elemente) iar spectrele înregistrate sunt alcătuite dintr-un număr mare de linii, pentru realizarea analizei calitative este de preferat compararea spectrelor obţinute cu spectrele înregistrate pentru elementele pure.

Tabelul X.2. Caracteristicile liniilor spectrale utilizate în analiza calitativă prin fluorescenţă de radiaţii X.

Element	Kα		Kβ		Lα		Lβ	
	λ, Å	E, keV	λ, Å	E, keV	λ, Å	E, keV	λ, Å	E, keV
Al	8,336	1,487	7,891	1,553	-	-	-	-
Si	7,125	1,740	6,768	1,832	123,0	-	-	-
Ca	3,358	3,691	3,089	4,012	36,32	0,341	35,95	0,344
K	3,741	3,313	3,454	3,589	42,70	-	-	-
Cr	2,289	5,414	2,084	5,946	21,67	0,571	21,28	0,581
Mn	2,102	5,898	1,910	6,490	19,45	0,636	19,12	0,647
Co	1,788	6,930	1,621	7,057	15,96	0,704	15,66	0,717
Ni	1,657	7,477	1,500	8,264	14,56	0,849	14,27	0,790
Cu	1,540	8,047	1,392	8,904	13,33	0,928	13,05	0,948
Zn	1,435	8,638	1,295	9,571	12,25	1,009	11,98	1,032
Cd	0,535	23,172	0,475	26,09	3,956	3,133	3,738	3,316

Cu toate acestea, spectrele de fluorescenţă de radiaţii X se deosebesc de spectrele de emisie atomică deoarece sunt simple şi uniforme, sunt alcătuite dintr-un număr mic de linii spectrale, relativ echidistante, sunt independente de natura combinaţiei chimice din care face parte elementul de analizat.

Analiza cantitativă - implică măsurarea intensităţii radiaţiilor X caracteristice ale elementului de analizat şi transformarea lor în unităţi de concentraţie. Analiza cantitativă a elementelor prin fluorescenţă de radiaţii X

este mai dificil de realizat experimental şi necesită condiţii speciale de lucru. Cele mai importante dintre acestea sunt următoarele: (i) tensiunea şi curentului de alimentare a sursei primare de radiaţii X să fie stabile, astfel încât radiaţia X emisă de sursa primară să fie constantă şi reproductibilă n timp; (ii) geometria drumului (traiectoria) radiaţiilor X primare să fie constant; (iii) secţiunea fasciculului de radiaţii X primare să fie constantă (uniformă); (iv) radiaţia de fond să fie cât mai mică; (v) detectorul de radiaţii să aibă o rezoluţie ridicată; (vi) granulaţia probei de analizat să fie omogenă, iar suprafaţa ei să fie cât mai regulată.

Intensitatea fluorescenţei unui element în anumite condiţii de lucru depinde şi de structura materialului în care se găseşte elementul de analizat (compoziţia probei). Această influenţă se numeşte efect de matrice, şi are o importanţă deosebită mai ales atunci când conţinutul elementului de analizat este mai mic de 1 %, sau când în probă există alte elemente care reduc semnificativ intensitatea radiaţiei X caracteristice. Pentru reducerea efectului de matrice se utilizează filtre de echilibrare, care sunt reactivi ce se adaugă direct în probă, în timpul preparării (de exemplu: oxid de lantan, acid boric, borax etc.).

Pentru a minimaliza toate aceste influenţe care pot reduce intensitatea radiaţiilor X caracteristice, în analiza cantitativă se utilizează standarde. Standardele trebuie să aibă, pe lângă o concentraţie cunoscută în elementul de analizat, şi o compoziţie, grosime şi o omogenitate asemănătoare cu cea a probei de analizat. În aceste condiţii, se măsoară intensitatea radiaţiilor X caracteristice ale standardelor şi a probei de analizat, iar determinarea concentraţiei elementului din proba de analizat se poate face utilizând una din următoarele metode:

- Metoda curbei de etalonare – presupune măsurarea intensităţii radiaţiilor X caracteristice (I_s) pentru elementul de analizat, pentru 4-6 probe standard (care au o concentraţie cunoscută a elementului de analizat – c_s). Cu ajutorul valorilor obţinute se reprezintă grafic curba de etalonare, care poate fi liniară sau pătratică. În aceleaşi condiţii experimentale se măsoară şi intensitatea radiaţiei X caracteristice pentru proba de analizat (I_x), iar prin interpolare se determină concentraţia (c_x) a elementului din probă.

Se poate arăta că în cazul fluorescenţei de radiaţii X, concentraţia unui element „i" este dată de relaţia:

$$C_i = a_i + b_i.I_i + b_{ii}.I_i^2 \qquad (X.2)$$

în care: c_i – concentraţia elementului „i"; I_i – intensitatea radiaţiilor X măsurată; a_i – fondul spectral; b_i – coeficient ale termenului liniar; b_{ii} – coeficient al termenului pătratic.

BCU IASI - CENTRUL UNIVERSITAR

În funcţie de natura probei analizate[O.X-8] şi de condiţiile de lucru, se poate considera că termenul pătratic este zero, iar în acest caz curba de etalonare este una liniară [*figura X.9-a*], sau se poate ţine cont şi de acest termen, iar curba de etalonare obţinută este una pătratică [*figura X.9-b*].

O.X-8. Atunci când elementul de analizat se află în concentraţii mari şi medii, măsurarea intensităţii radiaţiei X caracteristice se poate face direct. Când concentraţia acestuia este mică, trebuie aplicată o corecţie care să ţină cont de zgomotul de fond.

• **Metoda standardului extern** – presupune măsurarea intensităţii radiaţiei X caracteristice pentru un standard (I_s), care are o concentraţie cunoscută în elementul de analizat (c_s), dar şi aceiaşi compoziţie, structură, suprafaţă şi mărime ca şi proba de analizat. În condiţii experimentale identice se măsoară intensitatea radiaţiilor X caracteristice pentru proba de analizat (I_x), iar concentraţia c_x a elementului din proba se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$\frac{I_s}{I_x} = \frac{C_s}{C_x} \quad \Rightarrow \quad C_x = C_s \cdot \frac{I_x}{I_s} \qquad (X.3)$$

Această metodă este utilizată mai ales când concentraţia elementului de analizat din probă este mare, iar corecţia datorată zgomotului de fond este nesemnificativă.

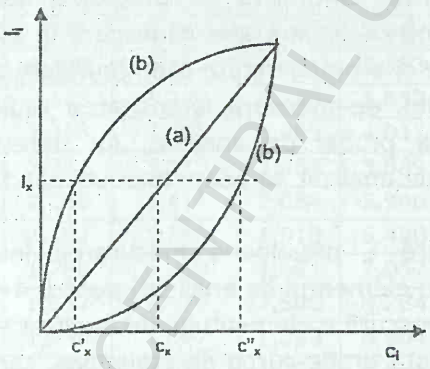


Figura X.9. Aliura curbei de etalonare în fluorescenţa de radiaţii X.

• Metoda standardului intern[O.X-9] – standardul intern este un element care se adaugă în proba de analizat într-o cantitate cunoscută şi pentru care se poate măsura cu exactitate intensitatea radiaţiei X caracteristice. În acest caz, proba de analizat se amestecă foarte bine cu standardul intern şi se măsoară experimental intensitatea radiaţiei X caracteristice a probei de analizat cu şi fără standardul intern. Concentraţia elementului de analizat se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$\frac{I_x}{I_{x+s}} = \frac{c_x}{c_x + c_s} \quad \Rightarrow \quad c_x = c_s \cdot \frac{I_x}{I_{x+s} - I_x} \qquad (X.4)$$

BCU "I. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care: I_x, I_{x+s} – intensitatea radiaţiei X caracteristice măsurată pentru proba fără şi respectiv cu standard intern; C_x – concentraţia elementului de analizat din proba de analizat; c_s – concentraţia standardului intern.

O.X-9. Metoda standardului intern poate fi utilizată cu succes pentru determinarea elementelor când concentraţia acestora este mai mică de 10 % în proba de analizat. Pentru a mări precizia metodei se pot pregătii mai multe probe cu concentraţii diferite de standard intern, pentru fiecare dintre acestea se măsoară intensitatea radiaţiei X caracteristice şi se reprezintă grafic dependenţa intensitate – concentraţie standard intern. Concentraţia elementului din proba de analizat (c_x) se obţine prin interpolare grafică.

Pentru a putea fi utilizat în analiza cantitativă, standardul intern trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: să aibă numărul atomic apropiat de cel al elementului de analizat; să fie stabil din punct de vedere chimic; să nu existe în probă sau în sursa de radiaţii X primare; să nu absoarbă radiaţia X caracteristică a elementului de analizat.

- Metoda bazată pe diluţia probei – este utilizată pentru minimalizarea efectelor de absorbţie datorate matricei. Cei mai frecvent diluanţi utilizaţi în acest caz sunt: apa, grafitul, oxidul de aluminiu şi sticla de borax, iar diluţia probei se poate realiza prin: (**i**) adaos în cantităţi mari a unui absorbant slab; (**ii**) adaos în cantităţi mici a unui absorbant puternic; (**iii**) diluarea probei în prezenţa unui material inert. Indiferent de modul de realizare, diluţia probei urmăreşte obţinerea unor relaţii liniare între intensitatea radiaţiilor X caracteristice măsurate experimental şi concentraţia elementului de analizat.

Spectrometria de fluorescenţă de radiaţii X se poate utiliza cu succes la determinarea calitativă şi cantitativă a elementelor majore şi minore din diverse probe complexe (soluri, minereuri, aliaje, probe biologice, produse petroliere, ape minerale şi industriale, ceramică, sticlă etc.). Practic, prin această metodă pot fi analizate toate elementele din sistemul periodic cu numere de ordine cuprinse între 13 (Al) şi 92 (U), iar numeroasele ei aplicaţii sunt datorate următoarelor avantaje: (**i**) pregătirea probei pentru analiză este relativ simplă, iar cantitatea de material necesară este mică (tehnici microanalitice); (**ii**) analiza are un caracter nedistructiv, ceea ce asigură o reproductibilitate bună a rezultatelor analizelor efectuate pe aceeaşi probă; (**iii**) sensibilitatea metodei este bună şi depinde de capacitatea de absorbţie a probei; (**iv**) determinarea elementelor se poate realiza într-un domeniu mare de concentraţii, de obicei cuprins între 0,001-100 %; (**v**) are o precizie foarte bună, în special la concentraţii ale elementelor (din proba analizată) > 1 %; (**vi**) metoda de analiză este rapidă; timpul necesar efectuării unei analize este de 20–30 secunde.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dintre dezavantajele spectrometriei de fluorescenţă de radiaţii X trebuie amintite următoarele: (**i**) nu pot fi analizate prin această metodă elementele care au numărul de ordine Z mai mic de 8; (**ii**) pentru elementele cu numere de ordine mari (cuprinse între 61 şi 92) sunt necesare tensiuni ridicate; (**iii**) aparatura este complexă şi foarte scumpă; (**iv**) necesită măsuri riguroase de protecţie a muncii.

X.3. Spectrometria de absorbţie de radiaţii X

Spectrometria de absorbţie de radiaţii X este relativ puţin utilizată în practica analitică, datorită faptului că necesită echipamente complexe de laborator, iar rezultatele obţinute au o precizie şi o reproductibilitate relativ scăzută. În principiu, spectrometria de absorbţie de radiaţii X presupune următoarele: la trecerea unui fascicul de radiaţii X printr-un strat de substanţă (proba de analizat), intensitatea radiaţiilor X scade datorită faptului că atomii probei de analizat absorb o parte din aceste radiaţii. Se obţin astfel spectrele de absorbţie de radiaţii X, în care apar discontinuităţi caracteristice la anumite lungimi de undă, pentru care energia acestora este suficient de mare pentru a smulge un electron de pe un strat interior al atomului.

Matematic, fenomenul de absorbţie a radiaţiilor X este descris de relaţia:

$$I = I_o.e^{-\mu.x} \qquad (X.5)$$

în care: I_0, I – intensitatea radiaţiilor X incidente şi respectiv transmise; μ - coeficient liniar de absorbţie a radiaţiilor X (depinde de lungimea de undă a radiaţiilor X şi de natura atomilor care absorb radiaţia); x – grosimea stratului absorbant.

Deoarece scăderea intensităţii radiaţiilor X transmise (după trecerea prin proba de analizat) este determinată de cantitatea de atomi care absorb aceste radiaţii, se preferă exprimarea coeficientului de absorbţie (μ) raportat la densitatea (ρ) materialului analizat. Mărimea μ/ρ se numeşte „coeficient de absorbţie de masă", se notează cu μ_m, se măsoară în $cm^2 \cdot g$ şi este practic independent de starea fizică sau chimică a atomului din proba de analizat. Valoarea coeficientului de absorbţie de masă este dată de relaţia empirică:

$$\mu_m = \frac{C \cdot N \cdot Z^4 \cdot \lambda^3}{A} \qquad (X.6)$$

în care: C – constantă caracteristică pentru un domeniu cuprins între două discontinuităţi dintr-un spectru de absorbţie dat; N – numărul lui Avogadro; Z – numărul atomic; λ - lungimea de undă a radiaţiilor absorbite; A – numărul de masă al atomului absorbant.

BCU IAŞI (CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY)

Coeficientul de absorbţie de masă este o mărime aditivă, ceea ce înseamnă că atunci când în proba analizată există mai mulţi atomi absorbanţi (de exemplu: un compus sau un amestec), valoarea acestei mărimi este dată de relaţia:

$$\mu_{mt} = \mu_{m1}.W_1 + \mu_{m2}.W_2 + ... + \mu_{mn}.W_n \qquad (X.7)$$

în care:: μ_{mt} – coeficientul de absorbţie de masă total; μ_{m1}, μ_{m2}... μ_{mn} – coeficienţii de absorbţie de masă pentru speciile absorbante individuale; w_1, w_2 ... w_n – fracţiile de masă ale speciilor respective.

Din reprezentarea grafică a dependenţei lg μ_m în funcţie de lg λ se obţin o serie de segmente de dreaptă cu aceiaşi pantă [figura X.10], legate între ele prin discontinuităţi caracteristice. Aceste discontinuităţi sunt corespunzătoare nivelelor energetice ale electronilor din straturile K, L, M, etc. Poziţia acestora în spectrul de absorbţie stă la baza analizei calitative, în timp ce măsurarea înălţimii lor este utilizată în analiza cantitativă prin spectrometria de absorbţie de radiaţii X.

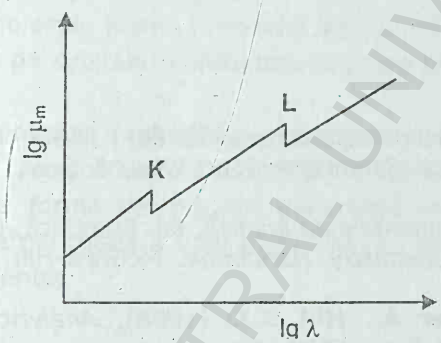


Figura X.10. Absorbţia radiaţiilor X de către o specie atomică.

Una dintre cele mai frecvent întâlnite aplicaţii ale fenomenului de absorbţie a radiaţiilor X este obţinerea radiografiilor medicale. Pentru înregistrarea radiografiilor medicale sunt utilizate radiaţii X care au energii cuprinse între 20 şi 120 keV, care trec printr-o anumită zonă a organismului pacientului şi sunt detectate în partea opusă a corpului. Atunci când radiaţiile X traversează corpul o parte dintre acestea sunt absorbite, iar restul sunt împrăştiate prin difracţie. Scăderea intensităţii radiaţiilor X incidente depinde de grosimea stratului străbătut şi de coeficientul de absorbţie de masă al acestuia, conform ecuaţiei X.5.

Deoarece oasele au un coeficient de absorbţie de masă mult mai mare decât ţesuturile moi, la trecerea unui fascicul uniform de radiaţii X prin corpul uman, radiaţia care traversează ţesuturile moi va ajunge la detector cu o intensitate mai mare decât radiaţia care a trecut prin os. Se obţine astfel o imagine a oaselor analizate cu un contrast bun [*figura X.11*].

BUCIAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

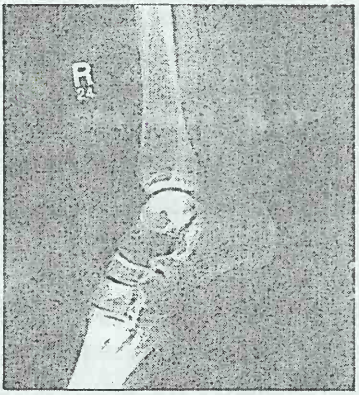


Figura X.11. Radiografia piană a gleznei (oasele – culoarea albă; ţesuturile moi – nuanţe închise).

Astfel de radiografii medicale sunt utilizate pentru diagnosticare şi pot fi înregistrate pentru orice parte a corpului în care există componente care au valori diferite ale coeficientului de de absorbţie de masă (responsabile pentru contrastul imaginii obţinute).

Bibliografie

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Christian G.D. (1994*). Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Ebdon L., Evans E.H., Fisher A., Hill S.J. (1998). *Analytical Atomic Spectrometry*. John Wiley & Sons, Chichester.

Eliasevici M.A. (1966). *Spectroscopia atomică şi moleculară*. Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Skoog D.A. (1985). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia.

Winefordner J.D., Vickers T.J. (1964). *Atomic fluorescence spectroscopy as a means of chemical analysis*. Anal. Chem. 36, p. 161-172.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

XI.
SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS

Spectrometria de absorbţie moleculară în UV-VIS este o metodă de analiză instrumentală care se bazează pe capacitatea moleculelor probei de analizat (gazoase, lichide sau solide) de a absorbi radiaţii electromagnetice din domeniul spectral ultraviolet-vizibil (UV-VIS).

XI.1.
CONSIDERAŢII GENERALE

Absorbţia radiaţiei electromagnetice de către molecule este mult mai complexă decât absorbţia radiaţiei de către atomii individuali, deoarece spre deosebire de atomi, moleculele au un număr mult mai mare de stări energetice între care pot avea loc tranziţii. Această caracteristică este datorată în principal faptului că:

- în molecule atomii formează legături chimice, iar electronii de valenţă sunt situaţi pe orbitale moleculare obţinute prin întrepătrunderea orbitalelor atomice;
- în molecule nucleele nu sunt fixe, ci execută anumite mişcări unele faţă de altele, mişcări care determină vibraţia şi rotaţia moleculei.

Fiecare formă de mişcare generează un anumit tip de energie. Prin urmare, energia totală a unei molecule (E_t) poate fi reprezentată ca suma a trei componente:

$$E_t = E_{el} + E_v + E_r \qquad \text{(XI.1)}$$

unde: E_{el} – energia electronilor din orbitatele moleculare; E_v – energia de vibraţie a moleculei; E_r – energia de rotaţie a moleculei.

Fiecare din aceste forme de energie sunt cuantificate, astfel că molecula poate avea anumite stări electronice, de vibraţie sau de rotaţie, stări care se pot modifica prin absorbţia unei cuante de radiaţii electromagnetice corespunzătoare [*figura XI.1*]. Energiile (ΔE_{el}) necesare pentru a provoca tranziţii între stările energetice ale electronilor din orbitalele moleculare sunt cele mai mari şi corespund domeniului vizibil şi ultraviolet. Pentru a provoca tranziţii între stările energetice de vibraţie sunt necesare energii (ΔE_v) mai mici, deci vor fi absorbite radiaţii cu lungimi de undă mai mici, corespunzătoare domeniului IR. Tranziţiile între stările energetice de rotaţie necesită energie (ΔE_r) şi mai mică şi corespunde domeniului IR îndepărtat şi microundelor. În *tabelul XI.1* sunt prezentate caracteristicile tranziţiilor care pot avea loc la absorbţia radiaţiei de către molecule.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul XI.1. Caracteristicile tranziţiilor radiative care au loc în cazul moleculelor.

Tip de tranziţie	λ, nm	E, kcal/mol	Domeniul spectral
Rotaţie	$10^7 - 10^5$	$10^{-4} - 10^{-2}$	IR îndepărtat Microunde
Vibraţie	$3\ 10^4 - 800$	$10^{-2} - 10$	Infraroşu (IR)
Electronice	800 – 400 400 – 100	$10 - 10^3$	Vizibil (VIS) Ultraviolet (UV)

Trecerea moleculei prin absorbţie de radiaţii[O.XI-1] din starea energetică fundamentală (energie minimă) în stare excitată este însoţită de variaţia uneia, a două sau a celor trei forme de energie moleculară. Deoarece $\Delta E_{el} >> \Delta E_v >> \Delta E_r$, tranziţiile electronice vor fi însoţite întotdeauna de tranziţii de vibraţie şi de rotaţie, iar tranziţiile de vibraţie vor fi însoţite de tranziţii de rotaţie [*figura XI.1*]. Prin urmare, în cazul moleculelor spectrele electronice şi cele de vibraţie sunt spectre de benzi, în timp ce spectrele de rotaţie sunt spectre de linii.

O.XI-1. Pentru ca o radiaţie electromagnetică să poată fi absorbită de către molecule, ea trebuie să aibă o energie egală cu diferenţa de energie dintre două nivele electronice ale moleculei. În plus, tranziţia trebuie să fie însoţită de o modificare a momentului de dipol al moleculei.

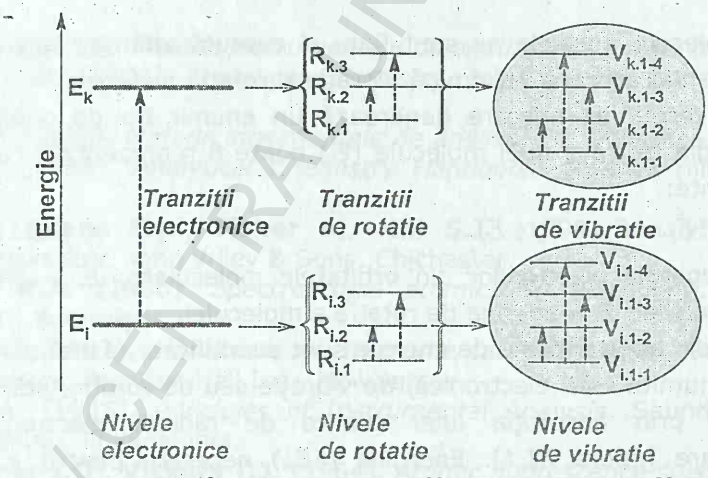


Figura XI.1. Reprezentarea schematică a tipurilor de tranziţii dintre nivelele energetice ale unei molecule. Pe diagramă sunt trecute şi valorile aproximative pentru separările energetice dintre nivelele energetice.

Măsurarea lungimii de undă la care absorbţia radiaţiilor este maximă stă la baza analizei calitative, iar scăderea intensităţii radiaţiei după trecerea prin probă poate fi corelată cu concentraţia moleculelor absorbante şi stă la baza analizei cantitative prin spectrometria de absorbţie moleculară în UV–VIS.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

XI.2.
SPECTRELE DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS

Spectrul de absorbţie moleculară se obţine reprezentând grafic cantitatea de radiaţii UV – VIS absorbită de moleculă, în funcţie de lungimea de undă, sau frecvenţa radiaţiei. În domeniul UV–VIS, spectrele de absorbţie moleculară sunt spectre electronice, determinate de tranziţii ale electronilor moleculari din starea fundamentală în stare excitată, mai bogată în energie.

Pentru a înţelege acest aspect, trebuie să menţionăm faptul că atunci când doi atomi formează o legătură covalentă, are loc combinarea a doi orbitali atomici cu formarea unui orbital „de legătură" cu energie mică, şi a unui orbital „de antilegătură", cu energie mult mai mare. Conform teoriei orbitalilor moleculari, fiecare orbital de legătură σ sau π trebuie să aibă un orbital corespunzător de antilegătură σ^* sau π^*.

Electronii de valenţă care participă la formarea legăturii ocupă orbitalul molecular de legătură, în timp orbitalul molecular de antilegătură rămâne liber. Electronii de valenţă care nu participă la formarea legăturii chimice se numesc electroni de nelegătură, şi sunt situaţi pe orbitele moleculare de nelegătură, notate cu „n", şi a căror energie este intermediară între energia orbitalelor de legătură şi de antilegătură [*figura XI.2*].

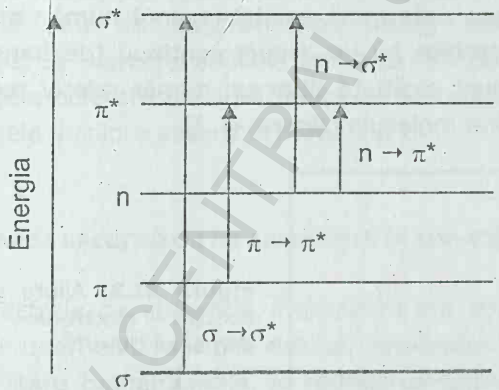


Figura XI.2. Nivelele de energie ale orbitalilor moleculari.

Atunci când moleculele absorb radiaţii din domeniul UV–VIS, au loc tranziţii ale electronilor aflaţi în orbitalii moleculari de legătură: σ, π sau n, care trec în orbitalii moleculari de antilegătură, ce au energii mult mai mari. Tranziţiile ce pot avea loc în acest caz sunt prezentate în *figura XI.2*, iar valorile ΔE corespunzătoare acestor tranziţii sunt cuprinse între 30 şi 300 kcal/mol şi cresc în ordinea: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* << \sigma \rightarrow \sigma^*$. Energia cea mai mare o au tranziţiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$, iar acestea decurg cu probabilitatea cea mai mică. Acest este motivul pentru care hidrocarburile saturate, care nu au

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

decât legături σ în molecula lor, nu absorb radiaţii decât din domeniul UV îndepărtat şi numai în vid. Tranziţiile cu energia cea mai mică sunt tranziţiile n → π* şi π → π*, iar acestea au loc cu probabilitatea cea mai mare.

Grupările funcţionale din structura moleculelor care posedă electroni neparticipanţi (n) sau legături multiple (electroni π) care pot participa la astfel de tranziţii prin absorbţie de radiaţii din domeniul UV–VIS, se numesc „cromofori". În funcţie de natura lor, cromoforii pot fi:

- de natură anorganică – ioni ai metalelor tranziţionale care au electroni neparticipanţi;
- de natură organică – sisteme conjugate cu electroni π (de exemplu: aldehidele şi cetonele).

Prezenţa unui cromofor în molecula de analizat permite absorbţia de radiaţii din domeniul UV–VIS şi trecerea moleculei din stare fundamentală în stare excitată. După un timp relativ scurt (aproximativ 10^{-9} secunde)[O.XI-2], moleculele excitate revin la starea fundamentală (prin emisie de energie termică), fiind capabile să absoarbă din nou radiaţii.

O.XI-2. Datorită timpului scurt în care au loc tranziţiile electronice se poate considera că nucleele nu îşi schimbă poziţia, iar la revenirea în starea fundamentală moleculele au practic o geometrie identică cu cea dinainte de excitare.

Deoarece fiecărei stări electronice îi corespund un anumit număr de nivele de vibraţie şi rotaţie, care determină existenţa unui număr mare de tranziţii posibile, spectrele electronice au un aspect continuu (de bandă). În general, spectrele electronice sunt alcătuite dintr-un număr relativ redus de benzi şi sunt caracteristice fiecărei molecule [*figura XI.3*].

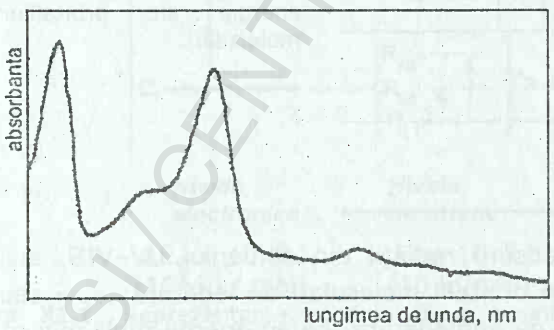


Figura XI.3. Aliura unui spectru electronic din domeniul UV–VIS.

Prin interpretarea spectrelor de absorbţie moleculară în UV–VIS se obţin informaţii calitative şi cantitative despre proba de analizat. În *figura XI.4* este ilustrată forma generală a unei benzi de absorbţie moleculară în UV–VIS. Cele mai importante caracteristici analitice ale unei benzi de absorbţie moleculară în UV-VIS sunt:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **poziţia benzii în spectru** (λ_{max}) – este determinată de natura speciei absorbante şi reprezintă caracteristica calitativă în spectrometria de absorbţie moleculară în UV–VIS;

• **valoarea maximă a absorbanţei** (maximul picului; A_{max}) – este direct proporţională cu concentraţia speciei absorbante şi reprezintă caracteristica cantitativă în spectrometria de absorbţie moleculară în UV–VIS;

• **lăţimea benzii spectrale** ($\Delta\lambda_{1/2}$) – este corelată cu selectivitatea metodei şi arată puritatea culorii speciei absorbante.

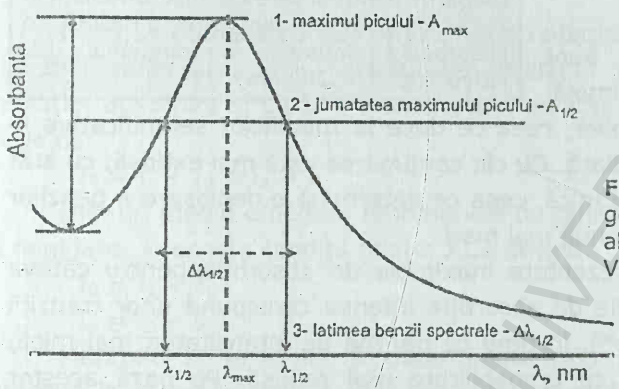


Figura XI.4. Caracteristicile generale a unei benzi de absorbţie moleculară în UV–VIS.

Caracterizarea spectrală a unei specii moleculare presupune trasarea spectrului său de absorbţie pe întreg domeniul spectral UV–VIS, şi determinarea caracteristicilor analitice prezentate mai sus. În general, substanţele colorate prezintă benzi de absorbţie în domeniul VIS, în timp ce substanţele incolore absorb în domeniul UV.

XI.3. Corelarea spectrelor de absorbţie în UV-VIS cu structura moleculară

Spectrele de absorbţie moleculară din domeniul UV–VIS sunt datorate tranziţiei unor electroni din orbitali moleculari de legătură sau nelegătură, aflaţi în stare fundamentală, în orbitali de antilegătură, care corespund unor stări excitate. Peste tranziţiile electronice se suprapun tranziţii între stările energetice de vibraţie şi rotaţie, motiv pentru care spectrele de absorbţie moleculară sunt alcătuite din benzi largi. În consecinţă, poziţia benzilor de absorbţie în astfel de spectre, este caracteristică unei anumite distribuţii a electronilor în moleculă.

În domeniul spectral UV–VIS (cuprins între 100–800 nm), cele mai frecvente tranziţii sunt cele de pe un orbital molecular π sau n, pe orbitali moleculari de antilegătură (π^*), notate cu: $\pi \rightarrow \pi^*$ şi $n \rightarrow \pi^*$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Studiile experimentale au arătat că:

- cromoforii absorb radiaţii din domeniul UV sau din domeniul VIS (λ > 200 nm) când sunt legaţi de un schelet neabsorbant, saturat, care nu are electroni neparticipanţi (de exemplu: lanţ hidrocarbonat);
- dacă cromoforii sunt legaţi de un auxocrom[O.XI-3], banda de absorbţie a cromoforului se deplasează spre lungimi de undă mai mari (efect batocromic) şi are loc o intensificare a absorbţiei;
- când doi cromofori sunt separaţi printr-o legătură simplă, apare o conjugare a electronilor, ceea ce duce la modificări semnificative în spectrele de absorbţie moleculară. Cu cât conjugarea este mai extinsă, cu atât energia de tranziţiei va fi mai mică, ceea ce determină o deplasare a benzilor de absorbţie spre lungimi de undă mai mari.

O.XI-3. Auxocromi sunt grupuri de atomi (de exemplu: –OH, $-NH_2$, –Cl etc.), care au electroni de valenţă de nelegătură (neparticipanţi) şi care nu absorb radiaţii la λ > 200 nm, dar care prezintă o absorbanţă intensă în domeniul UV îndepărtat (λ < 200 nm).

În *tabelul XI.2* sunt prezentate maximele de absorbţie pentru câteva exemple de cromofori. Benzile de absorbţie intense corespund unor tranziţii cu probabilitate mare ($\pi \rightarrow \pi^*$), în timp ce benzile de intensitatea mai mică, sunt datorate unor tranziţii cu probabilitate mai redusă. Pe baza acestor considerente şi utilizând spectrometria de absorbţie moleculară în UV s-au putut diferenţia o serie de izomeri geometrici a unor acizi graşi nesaturaţi din lipide, sau a putut fi studiată conformaţia unor proteine.

Tabelul XI.2. Benzile de absorbţie caracteristice a unor cromofori.

Cromofor	Exemplu	Solvent	λ_{max}, nm	ε_{max}, l/mol·cm
–C=O	acetona	hexan	189	900
	acetaldehidă	hexan	180	10000
			290	17
–COOH	acid acetic	etanol 95 %	208	32
$-NO_2$	nitrometan	metanol	201	5000
–N=N–	azometan	etanol 95 %	338	4

ε – coeficient molar de absorbţie (*vezi legea cantitativă a absorbţiei moleculare*).

XI.4. Legea cantitativă a absorbţiei moleculare

La trecerea unui fascicul de radiaţii monocromatice printr-un strat de probă (cuva cu soluţie ce conţine specia absorbantă, de grosime l), intensitatea radiaţiilor scade datorită fenomenelor de difuzie, reflexie şi absorbţie [*figura XI.5*].

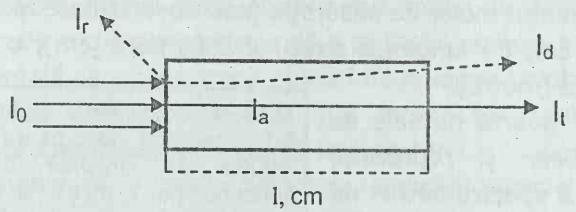


Figura XI.5. Reprezentarea schematică a fenomenelor care au loc la trecerea unui fascicul de radiaţii printr-un stat de probă.

Dacă se notează cu I_0 – intensitatea radiaţiei incidente, I_r – intensitatea radiaţiei reflectate, I_d – intensitatea radiaţiei difuzate, I_a – intensitatea radiaţiei absorbite şi cu I_t – intensitatea radiaţiei transmise, atunci se poate scrie că:

$$I_0 = I_r + I_d + I_a + I_t \qquad \text{(XI.2)}$$

Într-un mediu omogen, fenomenele de reflexie şi difuzie a radiaţiilor pot fi neglijate; în aceste condiţii relaţia XI.2 devine:

$$I_0 = I_a + I_t \qquad \text{(XI.3-a)}$$

$$I_a = I_0 - I_t \qquad \text{(XI.3-b))}$$

Mărimile I_0 şi I_t pot fi determinate prin măsurători directe şi sunt utilizate în caracterizarea cantitativă a fenomenului de absorbţie, fiind direct corelate cu concentraţia speciei absorbante. Pentru a stabili această corelaţie se pleacă de la următoarea ipoteză: scăderea intensităţii radiaţiei (-dI) într-un strat infinit de mic (dl) este direct proporţională cu intensitatea radiaţiei (I) în acel punct:

$$-dI = k.I.dl \qquad \text{(XI.4)}$$

Integrând ecuaţia XI.4 pe întreg drumul parcurs de radiaţie (de la 0 când intensitatea are valoarea I_0, la l, când valoarea intensităţii este I_t) se obţine:

$$\ln\frac{I_o}{I_t} = k.l \qquad \text{(XI.5-a)}$$

$$I_t = I_o.e^{-k.l} \qquad \text{(XI.5-b)}$$

Relaţiile XI.5 reprezintă expresia matematică a legii Bouquer-Lambert.

Atunci când absorbţia de radiaţii este datorată unei specii dizolvate, constanta de proporţionalitate „k" este direct proporţională cu concentraţia speciei respective. În aceste condiţii, trecând la logaritm zecimal, relaţia XI.5 se poate scrie sub forma:

$$\lg\frac{I_o}{I_t} = A = \varepsilon.l.C \qquad \text{(XI.6)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care: ε - coeficientul molar de absorbţie (sau absortivitate molară)[O.XI-4], se exprimă în L/mol·cm; l – lungimea stratului absorbant [cm]; c – concentraţia speciei absorbante [mol/L].

O.XI-4. Coeficientul molar de absorbţie (ε) reprezintă absorbanţa unui strat de soluţie de grosime de 1 cm şi concentraţie 1 mol/l, şi poate fi direct corelată cu sensibilitatea metodei. Această mărime nu depinde de concentraţia speciei absorbante din soluţie, dar depinde de natura acesteia şi de lungimea de undă a radiaţiei incidente.

Relaţia XI.7 poartă numele de *legea Lambert–Beer* şi reprezintă legea cantitativă a spectrometriei de absorbţie moleculară. Conform legii Lambert–Beer, absorbanţa unei soluţii (măsurată experimental) este direct proporţională cu concentraţia speciei absorbante şi cu grosimea stratului de soluţie, şi este dependentă de coeficientul molar de absorbţie.

Absorbanţa este o mărime aditivă. În consecinţă, dacă în soluţia de analizat sunt prezente mai multe specii care absorb la aceiaşi lungime de undă, absorbanţa totală va fi egală cu suma absorbanţelor speciilor individuale:

$$A = \sum_i A_i = \sum_i (\varepsilon_i . l . C_i) \qquad \text{(XI.7)}$$

în care:: A_i, ε_i şi c_i – reprezintă absorbanţa, coeficientul molar de absorbţie şi respectiv concentraţia speciei „i".

Legea Lambert–Beer este valabilă pentru întreg domeniul spectral UV–VIS, indiferent de lungimea de undă, atunci când sunt îndeplinite următoarele condiţii: (**i**) radiaţia utilizată este monocromatică; (**ii**) proba analizată este omogenă, indiferent de starea ei de agregare (gazoasă, lichidă sau solidă); (**iii**) scăderea intensităţii radiaţiei incidente se datorează numai absorbţiei; (**iv**) domenii limitate de concentraţie (concentraţia speciei absorbante să fie mai mică de 10^{-2} mol/L).

Abaterile de la legea Lambert–Beer apar numai atunci când dependenţa absorbanţă (A) – concentraţie (c) este neliniară [*figura XI.6*]. Aceste abateripot fi de trei tipuri:

- Abateri reale – apar pentru sistemele în care concentraţia speciei absorbante este prea mare şi are loc o modificare a indicelui de refracţie al soluţiei de analizat. Din această cauză este necesar ca specia absorbantă să aibă o concentraţie mai mică de 10^{-2} mol/L.
- Abateri instrumentale (abateri aparente) – sunt datorate în primul rând, faptului că radiaţia incidentă nu este strict monocromatică. Deoarece este imposibil de a separa o radiaţie monocromatică dintr-o radiaţie continuă (provenită de la sursă), determinările experimentale se realizează utilizând radiaţii care au lungimi de undă cuprinse într-un anumit interval (cât mai

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

îngust). Prin urmare, atunci când coeficientul molar de absorbţie al speciei variază semnificativ cu lungimea de undă a radiaţiei, apar erori. Alte cauze de natură instrumentală care determină abateri de la legea Lambert – Beer sunt: variaţia sensibilităţii detectorului; variaţia intensităţii radiaţiei incidente; radiaţia de fond a aparatului care ajunge la detector.

- Abateri chimice – sunt datorate implicării speciei absorbante în echilibre secundare care pot duce la modificarea concentraţiei acesteia (de exemplu: variaţia pH-ului, adăugarea unor agenţi complexanţi etc.).

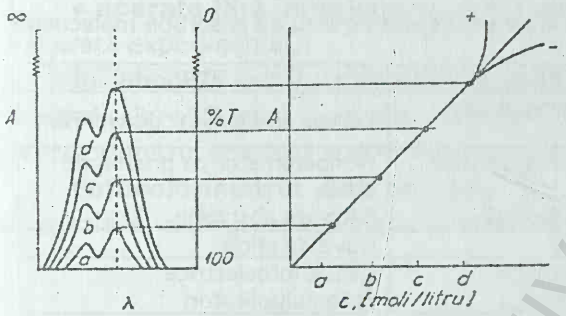


Figura XI.6. Corelaţia spectrelor de absorbţie moleculară cu concentraţia soluţiilor şi apariţia abaterilor de la legea Lambert–Beer.

Trebuie menţionat faptul că temperatura influenţează şi ea valorile măsurate experimental ale absorbanţei. În general, creşterea temperaturii determină o deplasare batocromă (spre lungimi de undă mai mari) a maximului de absorbţie. Cu toate acestea nu este necesar ca la efectuarea determinărilor de absorbanţă să se lucreze în regim termostatat, deoarece o creştere a temperaturii cu 2–5°C, nu influenţează măsurătorile experimentale.

XI.5. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS

Aparatele utilizate pentru măsurarea experimentală a absorbţiei moleculare în domeniul UV–VIS se numesc spectrometre de absorbţie moleculară în UV–VIS. Principalele unităţi componente ale unui astfel de spectrometru sunt prezentate în *figura XI.7.*

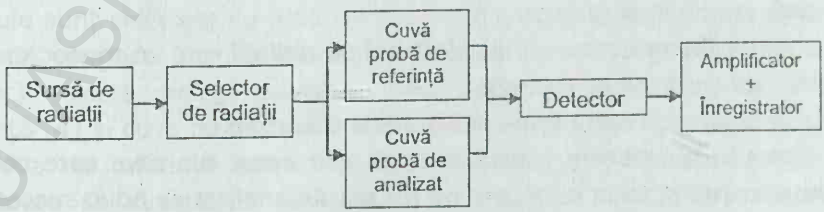


Figura XI.7. Schema bloc a unui spectrometru de absorbţie moleculară în UV–VIS.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Măsurarea experimentală a absorbanţei se realizează prin compararea intensităţii radiaţiilor care trec prin cuva ce conţine proba de referinţă[O.XI-5], cu intensitatea radiaţiilor care trec prin cuva ce conţine proba de analizat.

O.XI-5. Proba de referinţă este soluţia care conţine toţi componenţii probei, mai puţin componentul de analizat.

În funcţie de domeniul spectral în care se fac măsurătorile experimentale, părţile componente ale unui spectrometru de absorbţie moleculară sunt diferite şi sunt prezentate schematic în *tabelul XI.3*.

Tabelul XI.3. Componentele principale ale unui spectrometru de absorbţie moleculară în UV – VIS.

Componente	UV	VIS
Sursa de radiaţii[O.XI-6]	Lampa cu hidrogen sau deuteriu	Lampa cu filament de wolfram
Selector de radiaţii	Monocromator cu prismă de cuarţ Filtre de interferenţă	Monocromator cu prismă de sticlă Filtre de absorbţie
Cuva pentru probă	Cuve de cuarţ	Cuve de sticlă
Detector	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori	Celule fotoelectrice Fotomultiplicatori

O.XI-6. Sursele de radiaţii utilizate în acest scop constau dintr-un material care este excitat la stări cu energie ridicată printr-o descărcare electrică la tensiune mare sau printr-o încălzire electrică. Prin revenirea materialului la starea fundamentală are loc o emisie de radiaţii electromagnetice. Deoarece materialul din care este confecţionat lampa are nivele energetice numeroase (apropiate unele de altele), radiaţia emisă este o radiaţie continuă pentru un anumit domeniu de lungimi de undă. Astfel, pentru domeniul UV cele mai utilizate surse de radiaţii sunt lămpile cu hidrogen sau deuteriu. Aceste surse sunt lămpi cu descărcare în gaze şi emit o radiaţie continuă în domeniul 180 – 350 nm. Pentru domeniul VIS se utilizează lămpi cu filament de wolfram, care emite o radiaţie continuă în domeniul 350 – 2500 nm.

În funcţie de modul de construcţie şi de caracteristicile lor tehnice, spectrometrele utilizate pentru măsurarea experimentală a absorbţiei moleculare în domeniul UV–VIS, pot fi clasificate astfel:

(i) În funcţie de natura selectorului de radiaţii:

- **fotocolorimetre** – când selectorul de radiaţii este un filtru (de interferenţă sau de absorbţie);
- **spectrofotometre** – când selectorul de radiaţii este un monocromator (cu prismă sau cu reţea de difracţie).

(ii) În funcţie de metoda de măsurare a absorbanţei:

- **aparate cu sistem monofascicul** – în acest caz cuva care conţine proba de referinţă şi cuva care conţine soluţia de analizat se aduc succesiv în faţa fasciculului de radiaţii emis de sursă;

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

• **aparate cu sistem dublu fascicul** – în acest caz prin cele două cuve (cea cu proba de referinţă şi cea care conţine soluţia de analizat) trec simultan două fascicule de radiaţii identice, care sunt preluate apoi de doi detectori.

(iii) În funcţie de metoda de înregistrare:

• **aparate cu înregistrare** – care înregistrează spectrul speciei absorbante pe tot domeniul UV–VIS, din care se determină apoi caracteristicile analitice;

• **aparate fără înregistrare** – care afişează direct valoarea absorbanţei măsurată experimental.

În laborator pentru măsurătorile de absorbţie moleculară în domeniul spectral UV–VIS sunt utilizate frecvent două modele de spectrometre: fotocolorimetrul FEK-M şi spectrofotometrul Spekol.

Fotocolorimetrul FEK-M: este un aparat cu dublu fascicul fără înregistrare, a cărui reprezentare schematică este prezentată în *figura XI.8*.

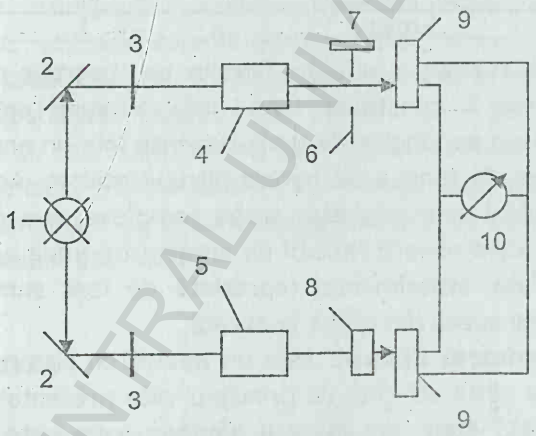


Figura XI.8. Schema de principiu a fotocolorimetrului FEK-M. (1) sursa de radiaţii; (2) oglinzi; (3) filtre; (4) cuva cu proba de referinţă; (5) cuva cu proba de analizat; (6) diafragmă; (7) tambur gradat; (8) pană optică; (9) fotocelule; (10) instrument de nul.

Radiaţia emisă de sursa de radiaţii (1) este preluată de un sistem de oglinzi (2) şi împărţită în două fascicule identice şi paralele. Din aceste fascicule sunt selectate cu ajutorul filtrelor (3) doar radiaţiile care au lungimi de undă cuprinse într-un anumit interval de lungimi de undă (de interes analitic). Aceste radiaţii selectate traversează simultan cuva cu proba de referinţă (4) şi cuva cu proba de analizat (5). Intensitatea radiaţiei transmise de proba de referinţă este controlată cu ajutorul diafragmei (6), a cărei deschidere se citeşte pe tamburul (7), direct în unităţi de absorbanţă. Intensitatea radiaţiei transmise de proba de analizat este controlată de pana

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

optică (8). Cele două radiaţii transmise ajung la două fotocelule (9), legate în paralel, iar atunci când intensitatea lor este egală instrumentul de nul (10) va indica zero.

Substanţele care absorb radiaţii din domeniul VIS sunt colorate şi, prin urmare, absorbţia radiaţiilor dintr-un anumit domeniu al spectrului lasă necompensată culoarea complementară din spectru. Din această cauză, alegerea filtrelor de absorbţie (3) care îndeplinesc rolul de selector de radiaţii, se face pe baza principiului complementarităţii culorilor [*tabelul XI.4*].

Tabelul XI.4. Corelaţia dintre culoarea speciei absorbante şi culoarea filtrului utilizat pentru selectarea radiaţiilor.

Culoarea speciei absorbante	Culoarea filtrului de absorbţie	λ, nm
galben	violet	380 – 450
portocaliu	albastru	450 – 495
roşu-violet	verde	495 – 570
albastru	galben	570 – 590
albastru-violet	portocaliu	590 – 620
verde-albastru	roşu	620 - 750

Principalul dezavantaj al utilizării filtrelor de absorbţie pentru selectarea radiaţiilor transmise îl constituie faptul că radiaţiile selectate nu sunt monocromatice, ci ele au lungimi de undă cuprinse într-un anumit interval mai larg sau mai îngust, în funcţie de natura filtrului utilizat. Acest lucru devine important atunci când sunt analizate probe complexe care conţin mai multe specii absorbante, care absorb radiaţii de lungimi de undă apropiate, şi când absorbanţa măsurată experimental reprezintă de fapt suma absorbanţelor individuale a fiecărei specii din proba analizată.

Spectrofotometrul Spekol: este un aparat cu sistem monofascicul şi fără înregistrare, a cărui schemă de principiu este prezentată în *figura XI.9*. Sursa de radiaţii (1) emite un fascicul luminos, care este dirijat printr-un sistem de lentile şi oglinzi (2 şi 3) spre monocromatorul cu reţea de difracţie (4). Modificarea poziţiei reţelei de difracţie permite selectarea radiaţiilor cu lungime de undă corespunzătoare. În calea fasciculului se aduc pe rând cuva cu proba de referinţă (7') şi cuva cu proba de analizat (7). Radiaţia transmisă ajunge la detectorul (8), care transformă energia radiantă într-un curent electric proporţional, curent care apoi este amplificat cu amplificatorul (9) şi înregistrat cu (10) direct în unităţi de absorbanţă. Aparatul este prevăzut cu un stabilizator de tensiune care alimentează sursa de radiaţii şi amplificatorul.

Cu ajutorul monocromatoarelor cu reţea de difracţie sunt selectate radiaţii a căror lungimi de undă sunt cuprinse într-un interval mult mai îngust, şi care pot fi considerate practic monocromatice.

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

XI.6.
APLICAŢIILE ANALITICE ALE SPECTROMETRIEI DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN UV-VIS

Principalele aplicaţii analitice ale spectrometriei de absorbţie moleculară în UV–VIS pot fi grupate în trei categorii:

- Analiza calitativă şi structurală – presupune compararea spectrelor de absorbţie moleculară în domeniul UV–VIS al probei de analizat cu cele ale unor substanţe etalon, urmată de identificarea componenţilor probei.
- Analiza cantitativă – are la bază dependenţa liniară dintre absorbanţa măsurată experimental şi concentraţia speciei absorbante. Din punct de vedere practic, analiza cantitativă se poate realiza fie prin metoda directă, fie prin metoda indirectă, şi permite analiza atât a probelor alcătuite dintr-un singur component, cât şi a celor multicomponente (amestecuri).
- Studiul echilibrelor chimice în sisteme omogene – prin care se pot determina unele constante analitice, unele constante cinetice şi termodinamice, etc., utilizând valorile de absorbanţă măsurate experimental.

Practic prin spectrometrie de absorbţie moleculară în UV – VIS pot fi analizate toate substanţele colorate sau incolore care prezintă un spectru caracteristic în VIS şi/ sau în UV. Atunci când substanţele nu prezintă un astfel de spectru caracteristic, pentru analiza lor prin această metodă, ele pot fi transformate în combinaţii cu proprietăţi absorbante cu ajutorul unor reacţii chimice (de complexare sau redox).

XI.6-1.
ANALIZA CALITATIVĂ

Pentru identificarea speciilor absorbante prezente în proba de analizat se procedează astfel:

- se trasează spectrul de absorbţie moleculară[O.XI-7] pe tot domeniul UV şi/sau VIS;
- se identifică benzile de absorbţie prezente în spectru;

O.XI-7. Spectrul de absorbţie moleculară se obţine reprezentând grafic absorbanţa măsurată experimental, în funcţie de lungimea de undă a radiaţiei electromagnetice. Aceste spectre sunt alcătuite dintr-un număr relativ redus de benzi de absorbţie.

- se determină parametrii spectrali (λ_{max}, A_{max}, ε_{max}, $\Delta\lambda_{1/2}$ – *v. paragraful XI.2*), caracteristici fiecărei benzi în parte;
- se compară valorile obţinute cu valori tabelate, existente pentru substanţe etalon, în condiţii experimentale identice (temperatură, solvent, concentraţie);

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• se identifică cromofori prezenţi în specia absorbantă din proba de analizat.

În *tabelul XI.5* sunt prezentate caracteristicile spectrale ale benzilor de absorbţie reprezentative pentru unii cromofori, care pot fi utilizate pentru analiza calitativă.

Tabelul XI.5. Caracteristicile spectrale ale unor grupări cromofore.

Cromofor	Simbol	λ_{max}, nm	ε_{max}, l/mol·cm
gruparea alchinică	–C ≡C–	175 – 180	6000
gruparea aldehidică	–CH=O	210	10000
gruparea cetonică	C=O	195	1000
gruparea aminică	$-NH_2$	195	2800
gruparea carboxil	–COOH	200 – 210	50 – 70
gruparea esterică	–COOR	205	50
gruparea eterică	–O–	185	1000
gruparea tiolică	–SH	195	1400

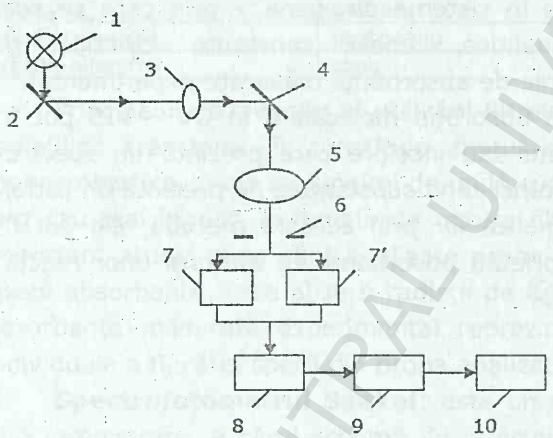


Figura XI.9. Schema de principiu a spectrofotometrului de tip Spekol. (1) sursă de radiaţii; (2) oglindă plană; (3) colimator; (4) monocromator cu reţea de difracţie; (5) lentilă de focalizare; (6) fantă; (7), (7') cuva cu proba de analizat şi respectiv cu proba de referinţă; (8)- fotocelulă; (9)- amplificator; (10) instrument de măsură.

Analiza calitativă prin spectrometrie de absorbţie moleculară în UV – VIS are aplicaţii destul de reduse în practica de laborator. Acest lucru este datorat în principal numeroşilor factori experimentali (absorbţia reactivului, absorbţia solventului, prezenţa unor impurităţi în soluţie, pH soluţiei, etc.), care pot influenţa valorile determinate ale parametrilor spectrali caracteristici cromoforilor, făcând astfel dificilă identificarea lor.

XI.6-2. ANALIZA CANTITATIVĂ DIRECTĂ

Prin spectrometrie de absorbţie moleculară în UV–VIS pot fi analizate cantitativ toate speciile moleculare (organice sau anorganice) care absorb radiaţii în domeniul UV–VIS, sau care pot fi transformate în specii absorbante

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în urma unei reacţii chimice. Determinările cantitative au la bază legea Lambert–Beer care arată dependenţa liniară dintre absorbanţa măsurată experimental şi concentraţia speciei absorbante din proba de analizat. Condiţiile ce trebuie îndeplinite pentru realizarea optimă a determinărilor cantitative sunt următoarele:

- măsurătorile experimentale de absorbanţă se realizează la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbţie (λ_{max});
- concentraţia speciei de analizat trebuie să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei;
- dacă în spectrul de absorbţie al speciei de analizat există mai multe benzi, în realizarea determinărilor experimentale se va considera poziţia maximului de absorbţie a benzi care prezintă intensitatea cea mai mare (asigură sensibilitatea cea mai mare a metodei).

De exemplu, dacă specia absorbantă prezintă două benzi de absorbţie [*figura XI.10*], fiecare bandă este caracterizată printr-o valoarea a lui λ_{max}. Măsurând absorbanţa corespunzătoare maximului de absorbţie pentru cele două benzi în funcţie de concentraţie speciei absorbante şi reprezentând grafic valorile obţinute, se obţin două drepte cu pante diferite.

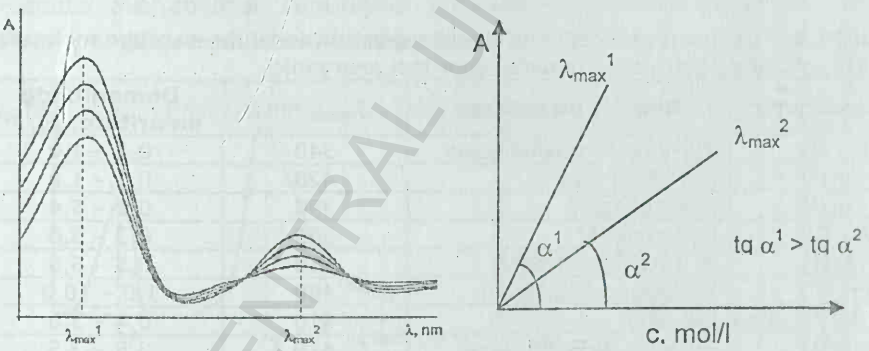


Figura XI.10. Ilustrarea spectrului de absorbţie moleculară cu două benzi şi a dependenţei dintre absorbanţă şi concentraţie corespunzătoare celor două maxime de absorbţie.

În condiţii experimentale date, panta acestor drepte este egală cu produsul $\varepsilon \cdot l$ ($tg\ \alpha = \varepsilon \cdot l$, unde: ε – coeficientul molar de absorbţie, l – grosimea cuvei), iar sensibilitatea determinărilor experimentale va fi cu atât mai mare, cu cât panta dreptei este mai mare. Prin urmare, determinările cantitative vor fi realizate la o lungime de undă egală cu λ_{max}^1, unde sensibilitatea metodei este mai mare.

(i) Dacă în proba de analizat se găseşte o singură specie absorbantă (sistem monocomponent) (ε = const.), conform legii Lambert–Beer, la o

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

valoare constantă a lungimii de undă (λ = const) şi utilizând cuve cu aceiaşi grosime (l = const), absorbanţa este direct proporţională cu concentraţia speciei chimice absorbante:

$$A = const. \times C \qquad (XI.8)$$

în care: const. – constantă egală cu produsul $\varepsilon \cdot l$.

Analiza cantitativă în acest caz se bazează pe măsurători comparative de absorbanţă realizate pe proba de analizat şi pe o serie de soluţii etalon, care conţin specia de analizat în concentraţii exact cunoscute. Determinările experimentale se pot efectua folosind: metoda curbei de etalonare, metoda comparaţiei simple sau metoda adaosului [*v. paragraful VII.5*].

În acest fel pot fi analizate prin spectrometrie de absorbţie moleculară în UV–VIS numeroase substanţe organice (de exemplu: coloranţi organici), dar şi ioni anorganici prezenţi în diferite tipuri de probe (apă, sol, sedimente, probe biologice, materiale ceramice etc.). Dacă în cazul coloranţilor organici analiza se poate face direct (aceste substanţe fiind colorate, deci absorb radiaţii în domeniul VIS), pentru majoritatea ionilor anorganici este necesară transformarea acestora în combinaţii colorate, în urma unei reacţii chimice (de complexare, sau mai rar redox) cu un reactiv de culoare adecvat.

Tabelul XI.6. Exemple de aplicaţii analitice ale spectrometriei de absorbţie moleculară în UV–VIS, utilizate pentru determinarea unor ioni anorganici.

Ion anorganic	Reactiv de culoare	λ_{max}, nm	Domeniul de liniaritate, µg/ml
Cr(VI)	1,5-difenilcarbahidrazina	540	0,1 – 1,0
Co(II)	Sare R-nitrozo	420	0,1 – 1,0
Cu(II)	Acid rubeanic	390	0,2 – 5,4
Au(III)	Rodamină B	565	0,3 – 3,0
Fe(II)	1, 10-o-fenantrolină	510	0,5 – 5,0
Fe(III)	Sulfocianură de sodiu	480	1,0 – 10,0
Pb(II)	Ditizonă	510	0,4 – 3,0
Hg(II)	Albastru de metil-timol	610	0,5 – 3,5
Pt(II)	Clorură stanoasă	403	0,5 – 20,0
Pd(II)	Nitrozodifenil amină	525	0,01 – 0,1
Ti(II)	Sulfocianură de sodiu	432	0,1 – 0,7
U(IV)	4-(2-piridilazo)resorcinol	530	0,1 – 7,0
Zn(II)	Xilenol oranj	570	0,1 – 3,0
Cl_2	Metil oranj	505	0,02 – 0,6
N (amoniacal)	Reactiv Nessler	440	2 – 25
N (azotat)	Acid cromotropic	412	0,5 – 10,0
N (azotit)	Acid sulfanilic	520	0,01 – 0,15

Utilizarea reactivului de culoare pentru transformarea ionilor anorganici într-o combinaţie colorată (care poate fi analizată prin absorbţie moleculară), îmbunătăţeşte considerabil selectivitatea metodei. Astfel, prin alegerea unui

reactiv de culoare adecvate este posibilă determinarea selectivă a unui ion anorganic, chiar dacă el se găseşte în prezenţa altor ioni (în amestecuri). În *tabelul XI.6* sunt prezentate câteva aplicaţii analitice ale metodelor spectrometrice de absorbţie moleculară în UV-VIS pentru determinarea cantitativă a unor ioni anorganici.

(ii) Dacă în proba de analizat se găsesc mai multe specii absorbante (amestecuri de doi sau mai mulţi componenţi cu proprietăţi absorbante), este necesară cunoaşterea caracteristicilor spectrale ale tuturor speciilor respective. De exemplu, dacă în proba de analizat se găsesc în amestec două specii absorbante (notate cu 1 şi 2), fiecare dintre acestea având capacitatea de a absorbi radiaţii din domeniul UV-VIS, atunci pot exista două situaţii:

- Dacă spectrele de absorbţie a celor două specii absorbante nu se suprapun, în domeniul de lungimi de undă studiat [figura XI.11-a], determinarea celor două specii este similară cazului în care proba conţine o singură specie absorbantă. Prin urmare se va măsura absorbanţa probei la lungimile de undă corespunzătoare celor două maxime de absorbţie (λ_1 – pentru specia absorbantă 1, şi respectiv λ_2 – pentru specia absorbantă 2), iar concentraţiile speciilor respective se determină folosind una din metodele cunoscute ale analizei cantitative (metoda curbei de etalonare, metoda comparaţiei simple sau metoda adaosului).

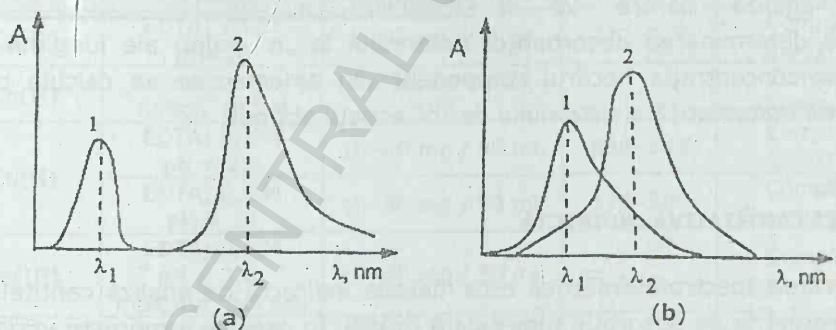


Figura XI.11. Spectrele de absorbţie moleculară în UV – VIS a unui amestec de doi componenţi.

- Dacă spectrele celor doi componenţi din probă se suprapun, parţial sau total [*figura XI.11-b*], atunci trebuie să se ţină cont de aditivitatea absorbanţelor. În acest caz, se va măsura absorbanţa totală a amestecului de componenţi, la cele două lungimi de undă λ_1 şi λ_2 (corespunzătoare maximelor de absorbţie a celor două specii absorbante), care reprezintă suma absorbanţelor celor două specii 1 şi 2 la lungimile de undă considerate. Acest lucru poate fi scris, conform ecuaţiei Lambert-Beer, sub forma:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$[A]_{\lambda_1} = [A_1]_{\lambda_1} + [A_2]_{\lambda_1} = l \times \left([\varepsilon_1]_{\lambda_1}.C_1 + [\varepsilon_2]_{\lambda_1}.C_2\right) \quad \text{(XI.9-a)}$$

$$[A]_{\lambda_2} = [A_1]_{\lambda_2} + [A_2]_{\lambda_2} = l \times \left([\varepsilon_1]_{\lambda_2}.C_1 + [\varepsilon_2]_{\lambda_2}.C_2\right) \quad \text{(XI.9-b)}$$

în care:: ε - coeficientul molar de absorbţie al fiecărei specii absorbante (1 şi 2) la lungimile de undă λ_1 şi λ_2[O.XI-8]; C – concentraţia speciilor absorbante (1 şi 2); l – grosimea stratului absorbant.

Dacă lungimea stratului absorbant este l = 1 cm, relaţiile XI.9 se pot scrie sub forma:

$$[A]_{\lambda_1} = [\varepsilon_1]_{\lambda_1}.C_1 + [\varepsilon_2]_{\lambda_1}.C_2 \quad \text{(XI.10-a)}$$

$$[A]_{\lambda_2} = [\varepsilon_1]_{\lambda_2}.C_1 + [\varepsilon_2]_{\lambda_2}.C_2 \quad \text{(XI.10-b)}$$

Prin rezolvarea matematică a acestui sistem de ecuaţii se pot calcula concentraţiile celor două specii absorbante (C_1 şi C_2) din proba supusă analizei. Valorile coeficienţilor molari de absorbţie a celor două specii la cele două lungimi de undă se obţin din spectrele de absorbţie moleculară a speciilor individuale.

O.XI-8. Valorile lungimilor de undă (λ_1 şi λ_2) la care se fac măsurătorile se aleg astfel încât, pentru fiecare valoare a lui λ una dintre speciile absorbante să aibă absorbţie maximă, iar cealaltă să absoarbă cât mai puţin (diferenţa dintre absorbanţele celor două specii să fie maximă).

Acest algoritm poate fi generalizat şi pentru amestecuri alcătuite din „n" componenţi, pentru analiza cărora va fi necesară determinarea absorbanţei sistemului la „n" valori ale lungimii de undă, iar concentraţia fiecărui component din amestec se va calcula prin rezolvarea matematică a sistemului de „n" ecuaţii obţinut.

XI.6-3. Analiza cantitativă indirectă

Titrarea spectrofotometrică este metoda indirectă de analiză cantitativă în spectrometria de absorbţie moleculară în VIS, în care se urmăreşte variaţia absorbanţei soluţiei de analizat la adăugarea unor volume mici şi exact măsurate din soluţia unui titrant adecvat, care reacţionează stoechiometric şi cantitativ cu specia de analizat. Prin reprezentarea grafică a valorilor de absorbanţă în funcţie de volumul de titrant adăugat (A = f(v, mL)) se obţine curba de titrare spectrofotometrică, din care se poate determina grafic volumul de titrant consumat până la echivalenţă (v_e, mL). Concentraţia speciei de analizat din probă se calculează apoi cu ajutorul legii echivalenţilor.

Deoarece între absorbanţa măsurată experimental şi concentraţia speciei de analizat din soluţie există o dependenţă liniară (dată de legea

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Lambert–Beer), curbele de titrare spectrofotometrică sunt alcătuite din segmente de dreaptă, cu pante diferite, care descriu comportarea sistemului înainte şi după echivalenţă. Punctul de intersecţie a segmentelor de dreaptă corespunde punctului de echivalenţă al titrării.

Titrarea spectrofotometrică poate fi utilizată pentru orice tip de reacţie de titrare (acido-bazică, redox sau de complexare)[O.XI-9], în care cel puţin una dintre speciile participante la reacţie absoarbe radiaţii din domeniul VIS la o anumită lungime de undă, iar coeficientul său molar de absorbţie este suficient de mare pentru a asigura o sensibilitate ridicată a determinării. Pentru efectuarea determinărilor experimentale, lungimea de undă se alege astfel încât diferenţa de absorbţie a speciilor implicate în reacţia de titrare, în condiţiile de lucru, să fie maximă.

O.XI-9. În titrarea spectrofotometrică nu pot fi utilizate reacţii de titrare cu formare de precipitate, deoarece formarea precipitatului face ca soluţia de analizat să nu mai fie omogenă, iar în aceste condiţii legea Lambert–Beer nu mai este valabilă.

Tabelul XI.7. Aplicaţii ale titrării spectrofotometrice în determinarea cantitativă a unor ioni anorganici.

Ion anorganic	Titrant	Domeniu de concentraţie	λ, nm	Specia absorbantă
Bi(III)	EDTA; 10^{-3}M pH=2,0	0,2–0,7 mg / 100 mL	265	Complex Bi-EDTA
Cd(II)	EDTA; 10^{-3}M pH=10	1–10 mg / 90 mL	222–228	Complex Cd-EDTA
Co(II)	α-nitrozo-β-naftol; 10^{-2} M	0,2–0,5 mg / 20 mL	-	Complex Co-reactiv
Cu(II)	EDTA; 0,1 M pH = 2,2	10–60 mg / 90 mL	630–640	Complex Cu-EDTA
	EDTA; 0,1 M pH = 10	10–60 mg / 90 mL	570–580	Complex Cu-amoniacal
Fe(III)	EDTA; 0,1 M pH = 2,0; indicator: ac. sal.	10–60 mg / 90 mL	525	Complex Fe – ac. sal.
Mg(II)	EDTA; 10^{-3} M pH = 10	0,08–2,0 mg / 90 mL	222– 28	Complex Mg-EDTA
Pb(II)	EDTA; 10^{-3} M pH = 2,0	0,2–2,0 mg / 100 mL	240	Complex Pb-EDTA
Zn(II)	EDTA; 2,5 10^{-3}M pH=9,5	0,1–5 mg / 100 mL	665	Complex Zn-EDTA

Notaţii: EDTA – sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic (complexon III); ac. sal – acid salicilic.

Titrarea spectrofotometrică poate fi utilizată pentru analiza cantitativă, atât a probelor care conţin un singur component, cât şi a probelor multicomponente. În practică se deosebesc trei cazuri de interes general:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(i) Proba de analizat conţine un singur component. Pentru reacţia generală de titrare: A + B → C, aliura curbei de titrare spectrofotometrică este determinată de proprietăţile optice ale speciilor participante la reacţie, la lungimea de undă la care se realizează măsurătorile [*figura XI.12*].

(ii) Proba de analizat conţine mai mulţi componenţi. Titrarea spectrofotometrică este posibilă numai dacă în urma reacţiei de titrare se formează specii absorbante ale componenţilor probei, între care există o diferenţă apreciabilă ale valorile coeficienţilor molari de absorbţie, la lungimea de undă aleasă pentru titrare.

(iv) Nici una din speciile implicate în reacţia de titrare nu prezintă proprietăţi absorbante, pentru stabilirea punctului de echivalenţă al titrării se foloseşte un indicator spectrofotometric. În acest caz, în soluţia de analizat se adaugă un indicator, care formează fie cu titratul, fie cu titrantul o combinaţie colorată. În jurul punctului de echivalenţă, starea indicatorului se modifică, ceea ce duce la variaţia absorbanţei soluţiei titrate.

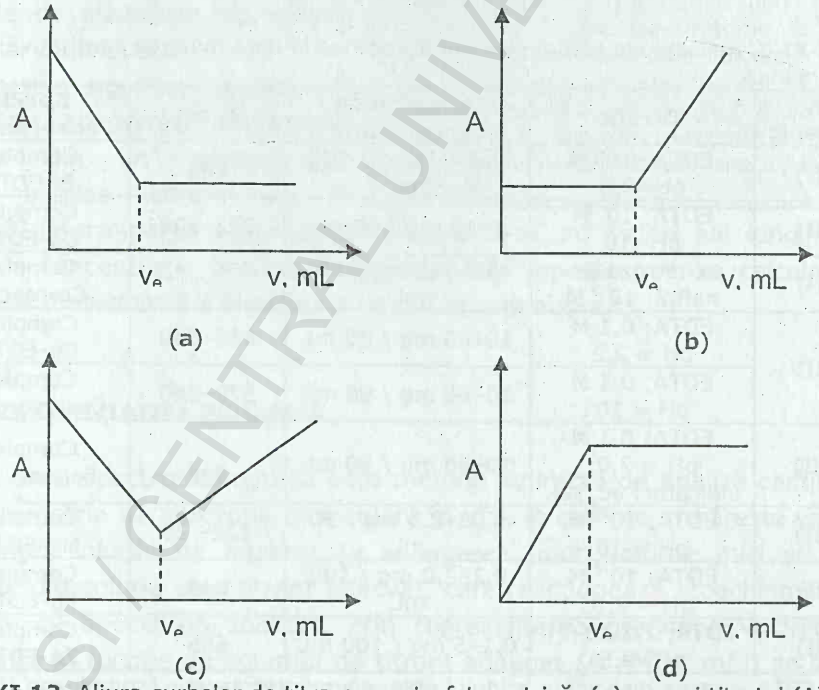


Figura XI.12. Aliura curbelor de titrare spectrofotometrică. (a) numai titratul (A) absoarbe; (b) numai titrantul (B) absoarbe; (c) absoarbe atât titratul (A), cât şi titrantul (B); (d) absoarbe numai produsul de reacţie (C).

În *tabelul XI.7* sunt prezentate câteva aplicaţii analitice ale titrării spectrofotometrice pentru determinarea cantitativă a unor ioni anorganici.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cele mai importante avantaje ale metodelor de titrare spectrofotometrică sunt: (**i**) asigură o sensibilitate ridicată a determinărilor (10^{-4}–10^{-6} mol/L); (**ii**) sensibilitatea metodei poate fi mărită prin alegerea adecvată a condiţiilor experimentale; (**iii**) nu este necesară efectuarea măsurătorilor experimentale la valoarea corespunzătoare maximului de absorbţie (λ_{max}); (**iv**) se pot analiza specii moleculare care nu prezintă proprietăţi absorbante (sunt incolore sau slab colorate); (**v**) determinările cantitative nu necesită curbă de etalonare.

Bibliografie

Allen R.I., Box K.J., Comer J.E.A., Peake C., Tam K.Y. (1998). *Multiwavelength Spectrophotometric Determination of Acid Dissociation Constants of Ionizable Drugs*. J. Pharm. Biomed. Anal., 17, p. 699-712.

Billes F., Mohammed-Ziegler I., Bombicz P. (2007). *Vibrational spectroscopic study on the quantum chemical model and the X-ray structure of gallic acid, solvent effect on the structure and spectra*. Vibrational Spectroscopy, 43, p. 193–202.

Bîlbă D., Bulgariu L. (2005) *Metode spectrometrice de analiză. Lucrări practice*, Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Dăneţ A.F. (1995). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Eliasevici M.A. (1966). *Spectroscopia atomică şi moleculară*. Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti.

Fry R.C., Denton M.B. (1979). *Molecular absorption spectra of complex matrices in premixed flames*. Anal. Chem., 51, p. 266-282.

Ghasemi J., Mohammadi D.E. (2002). *Kinetic spectrophotometric determination of sulfide using whole kinetic curve and a fixed time method*. Microchemical Journal, 71, p. 1-8.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. Mcgraw-Hill Inc., Boston.

Hasegawa T. (2003). *Chemometrics for spectroscopic analysis*. Anal. Bioanal. Chem., 375, p. 18–19.

Ibrahim M., Koglin E. (2004). *Vibrational spectroscopic study of acetate group*. Acta Chim. Slov., 51, p. 453-460.

Lever A.B.P. (1984). *Inorganic Electronic Spectroscopy* (2nd Ed.). Elsevier, New York.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Lupu I., Grigorescu F., Lupu L. (1986). *Analiza instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Meier R.J. (2007). *Calculating the vibrational spectra of molecules: An introduction for experimentalists with contemporary examples*. Vibrational Spectroscopy, 43, p. 26–37.

Mocanu R., Simion C., Dulman V. (1983). *Analiza unor elemente rare, majore sau în urme*. Litogr. I.P. Iaşi.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. ed. Tehnică, Bucureşti.

Prenesti E., Daniele P.G., Toso S. (2002). *Visible spectrophotometric determination of metal ions: the influence of structure on molar absorptivity value of copper(II) complexes in aqueous solution*. Analytica Chimica Acta, 459, p. 323–336.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Skoog D.A. (1985). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia.

Sommer L. (1989). *Analytical Absorption Spectrometry in the Visible and Ultraviolet*. Akademiai Kaido, Budapest.

Ştefănescu M. (1998). *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică*. Ed. politehnica, Timişoara.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. van Nostrand comp., New York.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

XII.
SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN IR

Spectrometria de absorbţie moleculară în infraroşu (IR) este o metodă de analiză utilizată pentru identificarea şi determinarea structurii unor compuşi chimici, care are la bază proprietatea moleculelor de a absorbi radiaţii din domeniul IR. Această metodă poate fi utilizată şi în analiza cantitativă, însă ponderea acestor aplicaţii în practica de laborator, este mult mai redusă.

XII.1.
CONSIDERAŢII GENERALE

Domeniul spectral infraroşu (IR) cuprinde radiaţiile cu lungimi de undă între 0,8 şi 300 μm, şi poate fi împărţit în trei subdomenii:

- IR apropiat – din care fac parte radiaţiile a căror lungime de undă este cuprinsă în intervalul 0,8–2,5 μm şi a căror energie este între 150–50 kJ/mol. Acest domeniu este destul de sărac în benzi de absorbţie specifice anumitor legături, dar este important mai ales în analiza cantitativă a lichidelor.
- IR mediu – cuprinde radiaţii cu lungimi de undă situate între 2,5–25 μm şi energie cuprinsă între 50–2,5 kJ/mol. Se mai numeşte şi domeniul „IR fundamental" şi este domeniul cel mai bogat în informaţii şi cel mai accesibil experimental, fiind regiunea cea mai utilă din punct de vedere analitic.
- IR îndepărtat – în care sunt incluse radiaţiile cu lungimi de undă mai mari de 25 μm şi energie cuprinsă în intervalul 2,5–0,1 kJ/mol.

Energia radiaţiilor din domeniul IR este insuficientă pentru a cauza excitarea electronilor moleculari, dar poate determina modificări ale stărilor energetice de vibraţie a moleculelor.

Absorbţia de radiaţii din domeniul IR este datorată interacţiunilor dintre radiaţia electromagnetică, şi anume componenta sa electrică, cu dipolii electrici ai moleculelor. În urma acestor interacţiuni are loc o amplificare a energiei de vibraţie a moleculei, concomitent cu creşterea amplitudinii vibraţiei şi alungirea legăturilor dintre atomi.

În consecinţă, pot absorbi radiaţii electromagnetice din domeniul IR numai moleculele care au moment de dipol permanent şi care în urma absorbţiei îşi modifică polaritatea. Astfel, moleculele polare, cum sunt: HCl, H_2O, NO etc., pot să absoarbă radiaţii din domeniul IR (sunt active în domeniul IR), în timp ce moleculele nepolare, de exemplu: O_2, N_2, H_2, Cl_2 etc., sunt molecule simetrice care nu au moment de dipol permanent şi care sunt inactive în domeniul IR[O.XII-1].

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În general, moleculele execută două tipuri de mişcări de vibraţie:

(i) **Vibraţii de alungire** (de întindere; de valenţă) – notate cu „ν". Au loc de-a lungul legăturilor chimice şi determină creşterea sau scăderea distanţei interatomice [figura XII.1-a]. Aceste vibraţii sunt fie „izolate" (de exemplu: în gruparea carbonil), fie „cuplate" (de exemplu: în gruparea metilen). La rândul lor, vibraţiile cuplate pot fi „simetrice" (ν_s) sau „asimetrice" (ν_{as}).

O.XII-1. În moleculele poliatomice există posibilitatea de apariţie a absorbţiei în IR chiar şi în cazul moleculelor nepolare, unde vibraţiile moleculelor pot duce la apariţia unor momente de dipol electric temporare.

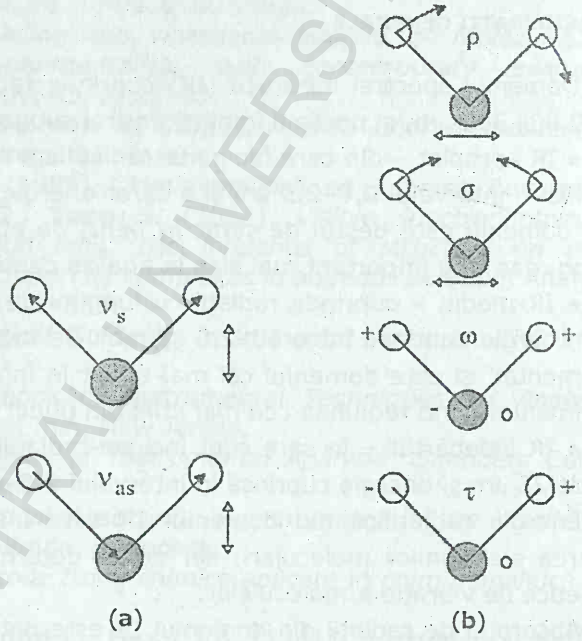


Figura XII.1. Tipuri de vibraţii moleculare.

(ii) **Vibraţii de deformare** – notate cu δ. Acestea produc modificarea unghiurilor de legătură, şi pot avea loc în plan sau în afara planului moleculei [figura XII.1-b]. În general, vibraţiile de întindere necesită energii mai mari decât vibraţiile de deformare şi în consecinţă absorbţia radiaţiilor electromagnetice are loc la frecvenţe mai mari.

Ca şi în alte domenii ale spectrometriei, în spectrometria de IR se măsoară experimental transmitanţa ($T = I_0/I$; unde I_0 – intensitatea radiaţiei incidente; I – intensitatea radiaţiei transmise) sau transmitanţa procentuală ($T\ \% = T \cdot 100$) sau absorbanţa ($A = \lg 1/T$). Aceste mărimi sunt direct proporţionale cu numărul de molecule care execută mişcarea de vibraţie respectivă.

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe de altă parte, spectrul IR al unei molecule se obţine reprezentând grafic transmitanţa (transmitanţa procentuală sau absorbanţa) în funcţie de numărul de undă al radiaţie electromagnetice ($\bar{\nu} = 1/\lambda$, şi care se măsoară în cm^{-1}). Deoarece tranziţiile de vibraţie sunt însoţite de tranziţii de rotaţie ale moleculelor, aceste spectre sunt alcătuite din mai multe benzi, mai largi sau mai înguste, corespunzătoare mişcărilor de vibraţie ce au loc în moleculă[O.XII-2].

O.XII-2. Numărul real de benzi de absorbţie din spectrul IR poate fi mai mare sau mai mic (de cele mai multe ori este mai mic), decât cel corespunzător numărului de mişcări de vibraţie din moleculă. Diferenţa dintre numărul teoretic şi real de benzi de absorbţie din spectrul IR al unei molecule se datoreşte armonicelor, benzilor de combinare sau rezonanţei Fermi.

Mişcarea de vibraţie a unei legături dintr-o moleculă poate să fie asimilată unei deplasări asemănătoare unui arc spiralat, situat în direcţia legăturii. Mişcarea ritmică a acestuia de-a lungul legăturii duce la creşterea sau la scurtarea distanţei dintre atomi. Totodată această mişcare poate determina şi unele deformări ale moleculei, care implică deplasarea atomilor în afara planului legăturii. Prezenţa unui număr mare de legături care execută mişcări de vibraţie duce la apariţia în spectrul de absobţie în IR a unui număr mare de benzi.

XII.2. Descrierea fizică a absorbţiei radiaţiilor IR

Pentru o moleculă poliatomică, fiecare tip de vibraţie are loc la o anumită frecvenţă. Atunci când o radiaţie electromagnetică cu o frecvenţă egală cu cea corespunzătoare vibraţiei unor atomi într-o legătură, vine în contact cu aceasta, poate avea loc absorbţia radiaţiei. În procesul de absorbţie are loc o mărire a amplitudinii uneia dintre vibraţiile moleculare. Când molecula revine la starea fundamentală energia absorbită este emisă sub formă de energie termică. Vibraţiile pe care le execută o moleculă în ansamblul său cu păstrarea centrului de masă al moleculei se numesc vibraţii normale sau fundamentale.

Teoretic, vibraţiile de întindere într-o moleculă biatomică pot fi aproximate printr-un model mecanic denumit modelul oscilatorului armonic, care constă din două mase (cei doi atomi ai moleculei) conectate printr-un resort [*figura XII.2*]. Dacă una din cele două mase se deplasează de-a lungul axei resortului, se produce o mişcare de vibraţie, denumită mişcare armonică.

Forţa necesară pentru deplasarea masei „m" (comprimarea sau alungirea arcului) este dată de relaţia:

BCU "ION CREANGĂ" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$F = -k \cdot y \qquad \text{(XII.1)}$$

în care: k – constanta de forţă a resortului elastic; y – deplasarea faţă de poziţia iniţială (de la 0 la + A sau la –A).

Energia potenţială a acestui sistem oscilant este dată de relaţia:

$$E = \frac{1}{2} \cdot k \cdot y^2 \qquad \text{(XII.2)}$$

iar frecvenţa sa de vibraţie va fi:

$$\nu_{vibr.} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad \text{(XII.3)}$$

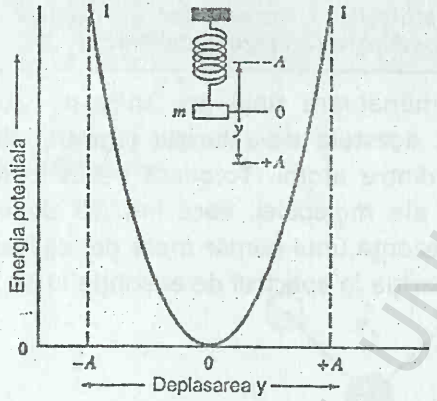


Figura XII.2. Modelul oscilatorului armonic.

În cazul moleculelor formate din doi atomi, frecvenţa de vibraţie este dată de legea lui Hook, conform căreia:

$$\nu_{vibr.} = \frac{1}{2.\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{(XII.4)}$$

în care: μ - masa redusă a moleculei ($\mu = (m_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$; m_1, m_2 - masele nucleelor celor doi atomi din moleculă.

Deoarece în spectrometria de IR se utilizează frecvent numere de undă ($\bar{\nu} = \nu/c$), legea lui Hook se poate scrie sub forma:

$$\bar{\nu}_{vibr} = \frac{1}{2.\pi.c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{(XII.5)}$$

şi arată că: frecvenţa de vibraţie a unei legături covalente între doi atomi (m_1 şi m_2) depinde de tăria legăturii dintre atomi şi de masa redusă a sistemului de vibraţie. În aceste condiţii se poate aprecia că, cu cât tăria legăturii este mai mare, cu atât vibraţia moleculei va apra la numere de undă mai mari.

Conform teoriilor cuantice, pentru energia de vibraţie a unei molecule se poate scrie ecuaţia:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E_{vibr.} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_{vibr.} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{h}{2.\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{(XII.6)}$$

unde: v – număr cuantic de vibraţie (poate lua valorile: 0; 1; 2;...); ν_{vibr} – frecvenţa de vibraţie fundamentală.

Conform relaţiei XII.6, o că molecula în mişcarea ei de vibraţie poate adopta numai anumite stări energetice cuantificabile, şi va absorbi din fluxul de radiaţii IR numai acele radiaţii de energie corespunzătoare tranziţiilor între nivelele vibraţionale. Pentru v = 0 energia corespunzătoare se numeşte energie a punctului zero şi este egală cu

$$E_{vibr.} = \frac{h.\nu_{vibr.}}{2} \qquad \text{(XII.7)}$$

Faţă de acest punct se obţin o serie de nivele excitate, corespunzătoare numerelor cuantice de vibraţie v = 1 şi energie E_1; v = 2 şi energie E_2, şi aşa mai departe. Trecerea de pe nivelul de vibraţie v = 0 pe nivelul v = 1 poartă numele de vibraţie fundamentală, şi este tranziţia care decurge cu probabilitatea cea mai mare. Trecerea de pe nivelul de vibraţie v = 0 pe nivelele superioare (v = 2; 3;...) duce la apariţia armonicilor superioare[O,XII-3] [*figura XII.3*].

O.XII-3. Realizarea tranziţiilor care duc la apariţia armonicilor superioare poate fi observată în spectru prin prezenţa unor benzi de intensitate mică, care apar la valori duble, triple, etc., ale numerelor de undă, faţă de banda fundamentală.

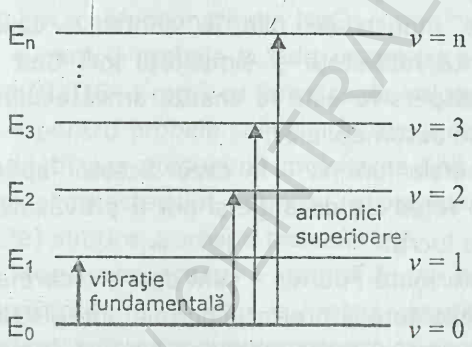


Figura XII.3. Reprezentarea schematică a tranziţiilor între nivelele de vibraţie a moleculei.

În general, energiile implicate în mişcarea de vibraţie a moleculelor sunt suficient de mari pentru ca agitaţia termică să nu afecteze starea de energie vibraţională a acestora. Din această cauză, la temperatura camerei este practic populat doar nivelul de vibraţie fundamental (v = 0) al moleculei.

Cele mai frecvente tranziţii de vibraţie, permise de regulile de selecţie ($\Delta v = \pm 1$), sunt cele de la v = 0 la v = 1. Trecerea unei molecule din stare fundamentală v = 0 şi energie $E_0 = h \cdot \nu_{vibr}/2$, în starea excitată v = 1 şi energie $E_1 = 3h \cdot \nu_{vibr}/2$, necesită absorbţia unei radiaţii IR de energie:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta E = E_1 - E_o = h.\nu_{vibr.} \qquad \text{(XII.8)}$$

Trebuie precizat faptul că, simultan cu modificarea energiei de vibraţie a moleculei prin absorbţie de radiaţii din domeniul IR are loc şi modificarea energiei de rotaţie a acestora, ca urmare a tranziţiilor vibraţionale. Din această cauză spectrele IR se mai numesc şi spectre de vibraţie – rotaţie.

XII.3. Aparatura utilizată în spectrometria de IR

Aparatele utilizate în spectrometria de absorbţie moleculară în IR se numesc generic spectrometre de absorbţie moleculară în IR, şi sunt alcătuite din aceleaşi unităţi principale ca şi spectrometrele de UV-VIS, cu deosebirea că selectorul de radiaţii (monocromatorul) este plasat după celulele cu probă, pentru o mai bună focalizare a radiaţiei pe detector şi reducerea radiaţiei de fond. Schema bloc a unui spectrometru de absorbţie moleculară în IR este ilustrată în *figura XII.4*.

În funcţie de construcţia şi principiul lor de funcţionare, spectrometrele de absorbţie moleculară în IR pot fi grupate în trei categorii:

- Fotometre nedispersive – includ în construcţia lor filtre simple, formate în anumite cazuri, chiar din gazele de analizat. Aceste aparate, deşi nu permit înregistrarea spectrelor IR, sunt folosite pentru analiza amestecurilor de compoziţie cunoscută, în procesele industriale sau în controlul calităţii mediului, unde sunt preferate datorită robusteţii şi simplităţii lor. Cea mai frecventă utilizare a fotometrelor nedispersive este la analiza amestecului de CO şi CO_2 din gazele de eşapament ale automobilelor.
- Spectrometre bazate pe dispersia luminii – în cazul acestor aparate monocromatorul este o prismă sau o reţea de difracţie şi pot fi prevăzute cu un singur canal sau cu două canale de lucru.
- Spectrometre bazate pe transformata Fourier – sunt aparate care au o rezoluţie mai bună decât cele prezentate anterior, permit înregistrarea spectrului pe întregul domeniu spectral şi care sesizează interferometric benzile caracteristice de absorbţie a probei de analizat.

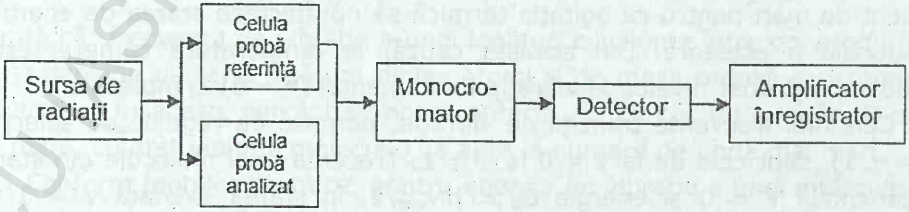


Figura XII.4. Schema bloc a unui spectrometru de absorbţie moleculară în IR.

BCU "I. C. BRĂTIANU" UNIVERSITY LIBRARY

Principalele componente ale spectrometrelor de absorbţie moleculară în IR sunt:

Sursa de radiaţii – emisia de radiaţii din diferite zone ale domeniul IR se datorează efectului termic produs la trecerea curentului electric prin materialul din care este confecţionată sursa. Există trei tipuri de surse de radiaţii IR:

- sursa Globar – este confecţionată dintr-o baghetă de carbură de siliciu (diametru = 6–8 mm, lungime 2,5 cm);
- sursa Nernst – constituită dintr-un amestec de oxizi de zirconiu, ytriu şi thoriu sinterizaţi sub forma unei baghete (diametru = 1–3 mm, lungime = 2–5 cm), goală în interior şi care are un fir de platină pentru amorsare; această sursă emite radiaţii IR cu lungimi de undă cuprinse între 0,4-20 μm;
- sursa nicrom – este realizată sub forma unor spire foarte apropiate, din sârmă de aliaj nichel–crom; aceste surse sunt cele mai puţin pretenţioase deoarece sunt stabile în timp, rezistente în aer, dar dau o temperatură mai scăzută şi în consecinţă au o putere de emisie mai slabă.

Celulele pentru probă (de referinţă şi de analizat) – sunt confecţionate din materiale transparente la radiaţiile IR şi au dimensiuni identice. Construcţia celulelor depinde de starea de agregare a propei supusă analizei, astfel:

- pentru probele gazoase – se folosesc cuve speciale etanşe cu grosimea de 10 cm, confecţionate din NaCl;
- pentru probele lichide neapoase – se pot utiliza cuve de dimensiuni dierite (0,015–1 mm) cu ferestre de halogenuri alcaline, siliciu sau germaniu;
- pentru probele solide – în acest caz proba de analizat se pastilează în KBr; pastilarea presupune mojararea fină a materialului de analizat cu KBr şi presarea amestecului obţinut, la presiune ridicată, când se obţine un disc (pastilă) subţire, aproape transparent.

Monocromatorul – poate fi cu prismă (confecţionată din materiale transparente în IR) sau cu reţea de difracţie. În funcţie de domeniul IR investigat, prisma monocromatoarelor poate fi confecţionată din: LiF (0,115–7 μm), CaF_2 (0,125–10 μm), BaF_2 (0,2–13,5 μm), NaCl (0,2–17 μm), KBr (0,2–26 μm) sau CsI (1–40 μm).

Detectorul – în spectrometria IR pot fi utilizaţi două tipuri de detectori:

(i) Detectori cuantici – a căror funcţionare se bazează pe efectul fotonilor asupra materialelor. Din această categorie fac parte:

- detectorii fotovoltaici – care constau dintr-un film fotoconductor depus pe un suport inert, iar pentru a avea o sensibilitate bună, detectorul este menţinut la temparatura azotului lichid;

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• detectori piroelectrici – care constau din cristale plasate unul peste celălalt, între două armături plane, dintre care una este transparentă în IR; sub acţiunea unei diferenţe de potenţial, cristalul (de exemplu: tantalatul de litiu) se polarizează comportându-se ca un dielectric.

(ii) Detectori termici – care se bazează pe modificarea proprietăţilor materialelor la creşterea temperaturii. Această categorie de detectori include:

• termocuplurile – sunt dispozitive care se bazează pe generarea unei tensiuni electrice într-un circuit ce conţine două joncţiuni diferite, formate din metale diferite, care trebuie să se afle la temperaturi diferite;

• termorezistenţele – sunt alcătuite dintr-un conductor sau un semiconductor, care îşi modifică rezistenţa la variaţia temperaturii;

• detectorii pneumatici – sunt termometre foarte sensibile cu gaz. Un astfel de detector constă dintr-un cilindru metalic care are unul din capete închis cu o plăcuţă metalică înnegrită, iar celălalt capăt cu o plăcuţă metalică flexibilă; radiaţia IR cade pe plăcuţa metalică înnegrită şi încălzeşte gazul, care se dilată; dilatarea gazului duce la deplasarea plăcuţei metalice flexibile. Această mişcare este sesizată de un condensator, care este inclus într-un circuit de măsurare a capacităţii.

Cele mai multe spectrometre de absorbţie moleculară în IR sunt aparate cu dublu fascicul. Schema de principiu a unui astfel de aparat este prezentată în *figura XII.5*.

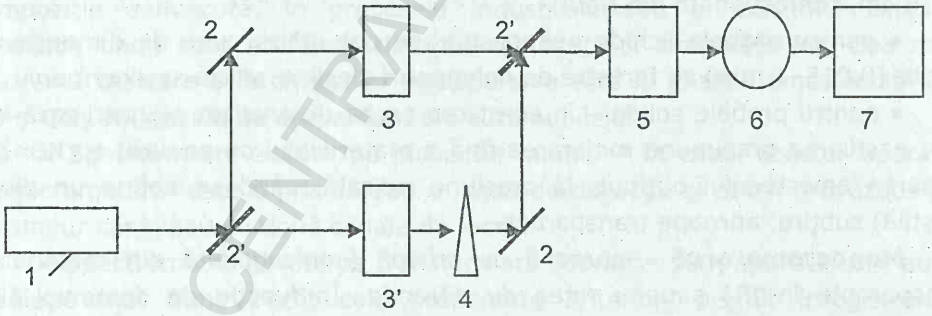


Figura XII.5. Schema de principiu a spectrometrului de absorbţie moleculară în IR cu dublu fascicul. (1) sursa de radiaţii; (2), (2') sistem de oglinzi plane şi rotative; (3), (3') celula cu proba de analizat şi respectiv cu proba de referinţă; (4) dispozitiv de compensare; (5) monocromator; (6) detector; (7) sistem de amplificare şi înregistrare.

Radiaţia emisă de sursa de radiaţii (1) este preluată de un sistem de oglinzi (2 şi 2') şi împărţită în două fascicule paralele de intensitate egală. Cele două fascicule vor trece unul prin proba de referinţă (3'), iar celălalt prin celula cu proba de analizat (3). Radiaţiile transmise ajung la monocromatorul

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(5), care selectează radiaţia caracteristică probei de analizat şi o focalizează pe detectorul (6). Detectorul transformă intensitatea radiaţiei IR transmise într-un semnal electric proporţional care este apoi amplificat şi înregistrat cu sistemul (7).

Spectrometrele moderne sunt prevăzute cu soft de înregistrare a spectrelor IR, prin urmare etalonarea aparatului, compararea probei de analizat cu proba de referinţă şi înregistrarea propriu-zisă a spectrelor se face automat. În aceste condiţii obţinerea unui spectru IR se reduce practic la pregătirea probei pentru analiză şi introducerea celulelor cu probă în aparat.

Modul de pregătire a probelor pentru analiză are un rol important în obţinerea corectă a unui spectru IR. Deoarece prin spectrometrie IR pot fi analizate probe gazoase, lichide şi solide, modul de pregătire a probei depinde în primul rând de starea de agregare a acesteia.

Probele gazoase – se introduc în cuve cilindrice (de 10 cm lungime) care au la capete ferestre din material transparent în IR. Dacă absorbţia în IR a gazului este redusă sau gazul se află în concentraţie mică se utilizează cuve cu reflexie multiplă care asigură un drum optic mai lung.

Probele lichide – se analizează ca atare (în straturi subţiri de 0,001–0,05 mm) sau sub formă de soluţii mai diluate (concentraţia soluţiilor trebuie să fie de 10 % şi să fie plasate în cuve de 0,1 mm). Solvenţii utilizaţi în acest caz trebuie ales astfel încât să nu prezinte benzi de absorbţie în zona de interes şi să nu producă modificări ale spectrului substanţei de analizat.

Probelor solide – pentru analiza acestora se procedează într-o primă etapă la mojararea lor avansată, în urmă căreia dimensiunea particulelor de material trebuie să fie mai mică decât valoarea lungimii de undă a radiaţiei incidente. Mojararea probelor solide se realizează fie în mojare de agat în prezenţa unor lichide (de cele mai multe ori alcool etilic), fie în mori speciale vibratoare. Materialul obţinut după mojarare trebuie să fie dispersat uniform pe întreaga suprafaţă pe care cade fasciculul de radiaţii incidente. Acest lucru se poate realiza prin amestecarea probei de analizat cu un material inert (care are atât rol de liant, cât şi de a reduce difuzia fasciculului incident).

Cele mai frecvent utilizate tehnici de pregătire a probelor solide în vederea analizării lor prin spectrometrie IR sunt:

- Tehnica pastilării – proba mojarată se amestecă cu o halogenură alcalină (cel mai adesea KBr) într-un raport de 0,6–1,0 mg probă la 300 mg halogenură. După omogenizare amestecul se comprimă (cu ajutorul unei matriţe speciale) la presiuni mari şi se obţine o pastilă aproape transparentă. Această tehnică este utilizată cu succes în analiza cantitativă, deoarece se poate determina cu precizie cantitatea de probă introdusă în pastilă.

• Tehnica amestecării pulberilor – este utilizată atunci când sunt posibile interacţiuni de natură fizică şi / sau chimică între proba de analizat şi halogenura alcalină. Această tehnică constă în amestecarea probei de analizat cu un lichid cu proprietăţi absorbante reduse, până la obţinerea unei paste. Pasta obţinută se întinde între două ferestre transparente confecţionate din halogenuri. Această tehnică este rapidă şi este recomandată mai ales pentru analiza calitativă, dar are o reproductibilitate mai redusă şi necesită o cantitate mai mare de probă de analizat.

• Tehnica suspensiei peliculelor – este utilizată pentru studiul grupărilor funcţionale superficiale care există în materialul de analizat. În acest caz, pelicula utilizată pentru înregistrarea spectrului IR se obţine prin evaporarea unei suspensii alcătuite din proba de analizat (sub formă de pulbere) şi apă sau un alt lichid, pe un suport de material plastic. După evaporare pelicula obţinută se îndepărtează de pe suport şi se montează în spectrometru.

Deoarece spectrul de absorbţie în IR pentru aceiaşi substanţă poate fi diferit, în funcţie de modul în care a fost pregătită proba şi de parametrii de lucru ai aparatului, este necesar ca întotdeauna să fie menţionate condiţiile experimentale în care a fost obţinut spectrul.

XII.4.
INTERPRETAREA SPECTRELOR DE ABSORBŢIE MOLECULARĂ ÎN IR

Spectrele de absorbţie moleculară în IR sunt formate dintr-un număr mare de benzi de absorbţie corespunzătoare vibraţiilor de întindere şi deformare ale diferitelor grupări de atomi, din molecula probei de analizat. Totuşi, deoarece molecula vibrează ca un întreg, au loc interacţiuni între diferite grupări de atomi care vibrează, ceea ce conferă o anumită individualitate spectrelor fiecărei substanţe.

În general, spectrele IR se înregistrează în domeniul 400–4000 cm^{-1} şi se obţin reprezentând grafic transmitanţa (sau absorbanţa) în funcţie de lungimea de undă a radiaţiei. Pentru exemplificare în *figura XII. 6* este ilustrat spectrul de absorbţie moleculară în IR al acetonei. Se poate observa că un astfel de spectru este alcătuit din benzi de inentensitate mai mare sau mai mică. În funcţie de intensitatea lor benzile spectrale IR pot fi: (**i**) benzi foarte intense (fi) – care au T = 75–100 %; (**ii**) benzi intense (i) – cu T = 50–75 %; (**iii**) benzi medii (m) – cu T = 25–50 %; (**iv**) benzi slabe (s) – cu T = 10–25 %; (**v**) benzi foarte slabe (fs) – cu T = 0–10 %.

Interpretarea spectrelor IR este facilitată de existenţa tabelelor de corelaţie, care indică frecvenţele de vibraţie caracteristice diferitelor grupe de

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atomi din molecule organice şi anorganice. Pentru interpretarea spectrelor IR cu ajutorul tabelelor de corelaţie se recomandă împărţirea domeniului spectral în două regiuni:

Regiunea frecvenţelor de grup – cuprinsă între 4000–1500 cm^{-1}, care conţine benzile de absorbţie caracteristice majorităţii grupărilor funcţionale. Această regiune poate fi la rândul ei divizată în următoarele subdomenii:

- regiunea legăturilor simple: 4000–2500 cm^{-1} – care cuprinde benzile de absorbţie datorate vibraţiilor de întindere ale hidrogenului cu elemente ce au numărul de masă mai mic sau egal cu 19 (legăturile O–H, N–H, C–H etc.);
- regiunea legăturilor triple: 2500–1900 cm^{-1} – include benzile de absorbţie ale legăturilor triple (de exemplu: legăturile C≡C, C≡N etc.);
- regiunea legăturilor duble: 1900–1500 cm^{-1} – este regiunea corespunzătoare benzilor de vibraţie ale legăturilor duble (de exemplu: legăturile C=C, C=O, C=N, C=S, S=O etc.).

Regiunea amprentei digitale – cuprinsă între 1500–400 cm^{-1}, este o regiune complexă care cuprinde benzile de absorbţie corespunzătoare vibraţiilor de întindere ale legăturilor simple (C–C, C–O, C–N, C–X) şi vibraţiilor de deformare ale sistemelor poliatomice (vibraţiile de schelet ale moleculei).

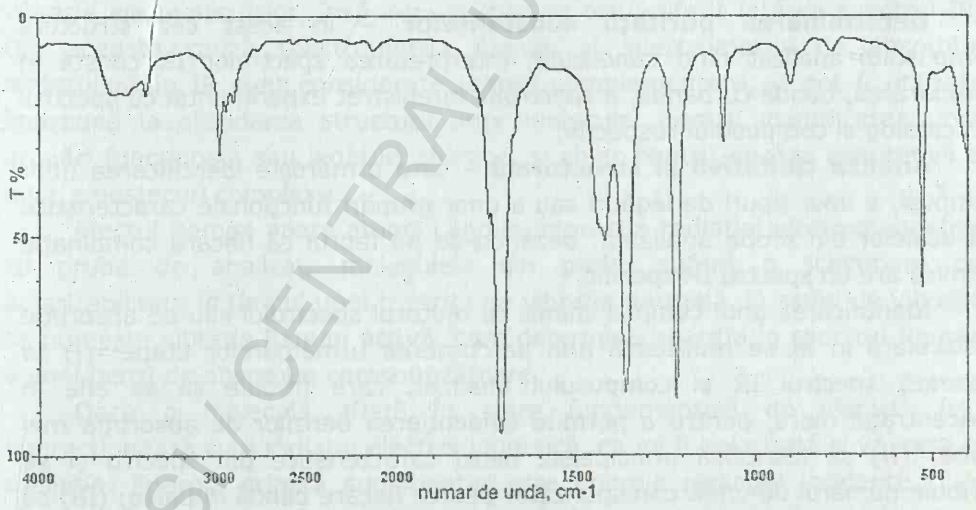


Figura XII.6. Spectrul IR al acetonei.

Din datele prezentate în tabelele de corelaţie şi cataloagele cu spectre de IR se pot desprinde câteva reguli generale:

- alcoolii şi aminele prezintă o bandă de absorbţie intensă, corespunzătoare virbraţiilor de întindere a legăturilor O–H şi respectiv N–H, în regiunea 3400–3100 cm^{-1} (care poate fi despicată sau nu);

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• vibraţia de întindere a legăturii C–H din alchene şi alchine duce la apariţia unei benzi de absorbţie, de intensitate medie, la 3100–3000 cm^{-1};

• vibraţia de întindere a legăturilor triple apare sub forma unor benzi de absorbţie în regiunea 2400–2200 cm^{-1}; nitrilii (C≡N) prezintă, în general o bandă de intensitate medie care este clar definită, în timp ce alchinele (C≡C) au în această regiune o bandă slabă care apare numai dacă moleculele acestora sunt asimetrice;

• vibraţia de întindere a grupării carbonil (C=O) apare în regiunea 1800–1700 cm^{-1}; această bandă este în general foarte intensă şi apare la numere de undă mai mari în cazul esterilor şi halogenurilor acide, decât în cazul aldehidelor şi cetonelor; în cazul amidelor, această bandă apare la numerele de undă cele mai mici (1700–1650 cm^{-1});

• vibraţia de întindere a legăturii duble C=C duce la apariţia în spectrul IR a unei benzi de absorbţie în jur de 1650–1600 cm^{-1}; această bandă este de cele mai multe ori de intensitate medie şi bine definită;

• vibraţia de întindere a legăturii C–O determină apariţia unei benzi de absorbţie intensă, în regiunea 1200–1100 cm^{-1}.

În funcţie de scopul urmărit, interpretarea spectrelor de absorbţie moleculară în IR poate fi utilizată pentru:

Determinarea purităţii substanţelor – în acest caz structura compusului analizat fiind cunoscută, interpretarea spectrelor IR constă în compararea, bandă cu bandă, a spectrului înregistrat experimental cu spectrul din catalog al compusului respectiv;

Analiza calitativă şi structurală – care urmăreşte identificarea unor compuşi, a unor tipuri de legături sau a unor grupări funcţionale caracteristice moleculelor din proba analizată, bazându-se pe faptul că fiecare combinaţie chimică are un spectru IR specific.

Identificarea unui compus chimic cu ajutorul spectrului său de absorbţie moleculară în IR se realizează prin parcurgerea următoarelor etape: (**i**) se trasează spectrul IR al compusului analizat, care trebuie să se afle în concentraţie mare, pentru a permite evidenţierea benzilor de absorbţie mai slabe; (**ii**) se identifică principalele benzi caracteristice din spectru şi se atribuie numărul de undă corespunzător pentru fiecare bandă în parte; (**iii**) se compară valorile numerelor de undă atribuite benzilor din spectru cu cele din tabelele de corelaţie; (**iv**) se identifică grupările funcţionale corespunzătoare fiecărei benzi în parte.

Analiza cantitativă – deşi interpretarea spectrelor IR oferă posibilitatea determinărilor cantitative, precizia acestor determinări este relativ mică, ceea ce face ca importanţa acesteia să fie relativ redusă. În

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

principiu, analiza cantitativă se bazează pe faptul că intensitatea unei benzi de absorbţie este cu atât mai mare cu cât cantitatea de substanţă din probă este mai mare[O.XII-4]. Problema cea mai importantă constă în alegerea benzii celei mai specifice pentru substanţa de analizat, pentru care să fie măsurată intensitatea sau suprafaţa benzii.

O.XII-4. Pentru a fi evitate o serie de posibile erori experimentale, cantitatea de substanţă din proba de analizat se corelează cu raportul dintre intensitatea benzii de absorbţie obţinute experimental şi intensitatea aceleiaşi benzi a substanţei pure, în condiţii identice de măsurare.

Spectrometria de absorbţie moleculară în IR este o metodă ce se caracterizează prin sensibilitate şi selectivitate ridicată, şi poate fi utilizată pentru identificarea rapidă a compuşilor naturali şi artificiali prezenţi în probele de analizat. Cantitatea de probă necesară pentru analiză este mică (de ordinul miligramelor), dar deoarece metoda necesită o preparare specială a probei, refolosirea acesteia pentru alte tipuri de analize nu mai este posibilă.

XII.5. Spectrometria Raman

Spectrul Raman apare în urma unor tranziţii între stări energetice de vibraţie ale moleculelor, însă într-un mod cu totul diferit faţă de spectrul IR. Din această cauză spectrometria Raman şi spectrometria de absorbţie moleculară în IR sunt considerate tehnici complementare, şi pot fi utilizate împreună la elucidarea structurii unor molecule, pentru identificarea unor grupări funcţionale sau legături chimice, şi chiar pentru analiza cantitativă a unor amestecuri complexe.

Efectul Raman apare atunci când la interacţia radiaţiei electromagnetice cu proba de analizat, moleculele din probă suferă o schimbare de polarizabilitate în timpul unei tranziţii de vibraţie normală. O astfel de vibraţie se numeşte vibraţie Raman activă, care determină apariţia în spectrul Raman a unei benzi de absorbţie corespunzătoare.

Dacă o moleculă aflată în stare fundamentală de vibraţie (v_0) interacţionează cu o radiaţie electromagnetică, ea va fi polarizată şi va intra în oscilaţie. Energia primită suplimentar este energia radiaţiei incidente (E_0). Molecula însă nu trece într-o stare excitată, în sensul convenţional, deoarece ea nu trece pe nici un alt nivel superior de energie, ci rămâne cu energia suplimentară primită, numai atât cât interacţionează cu radiaţia electromagnetică. După trecerea radiaţiei, molecula polarizată revine pe un nivel cuantificat de vibraţie, şi încetează să mai oscileze. Dacă nivelul de vibraţie pe care revine molecula este altul decât cel ocupat iniţial, pierderea

BCU "MIHAIL KOGĂLNICEANU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de energie (E_R) va fi mai mică decât energia primită (E_0) de la radiaţia incidentă. Diferenţa de energie $E_v = E_0 - E_R$, este egală cu diferenţa de energie dintre starea fundamentală şi starea exitată de vibraţie [*figura XII.7-a*]. Dacă molecula revine pe nivelul de vibraţie fundamental, atunci energia pierdudă va fi $E_R = E_0 + E_v$ [*figura XII.7-b*].

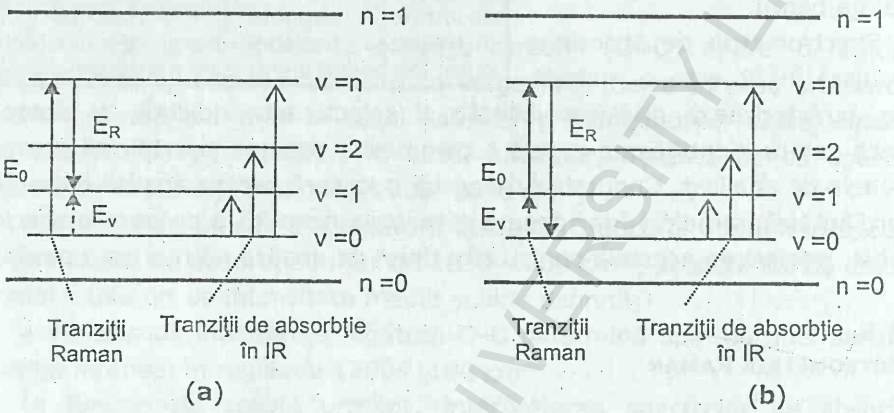


Figura XII.7. Reprezentarea nivelelor energetice ale unei molecule şi a tranziţiilor care au loc în spectrometria IR şi Raman.

La temperatură obişnuită, majoritatea moleculelor se află în stare fundamentală de vibraţie, şi prin urmare tranziţiile prezentate în *figura XII.7-a* decurg cu probabilitatea mai mare (duc la obţinerea unor benzi mai intense) decât cele prezentate în *figura XII.7-b* (benzile obţinute sunt puţin intense).

La înregistrarea unui spectru Raman, este necesar ca radiaţia difuzată să fie îndepărtată, iar radiaţiile obţinute prin efect Raman, fiind foarte slabe, sunt măsurate la un unghi de 90° faţă de radiaţia incidentă.

Cele mai intense linii în spectrul Raman corespund vibraţiei unor atomi legaţi prin legături relativ nepolare cu o distribuţie simetrică a sarcinii (cum sunt de exemplu legăturile C≡C, C=C, C≡N, C=S, S–S, N=N), deoarece în aceste cazuri se produc cele mai mari variaţii de polarizabilitate.

Pentru moleculele care au centru de simetrie benzile de absorbţie permise în IR sunt interzise în spectrul Raman, şi invers. Pentru moleculele care au alte elemente de simetrie (decât centru de simetrie), anumite benzi pot fi active în Raman, în IR, în ambele sau în nici unul. Pentru moleculele complexe care nu prezintă simetrie, toate benzile de vibraţie sunt permise atât în spectrul Raman, cât şi în spectrul IR.

În *figura XII.8.* sunt prezentate comparativ spectrul IR şi Raman al unei molecule ipotetice care nu prezintă simetrie.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

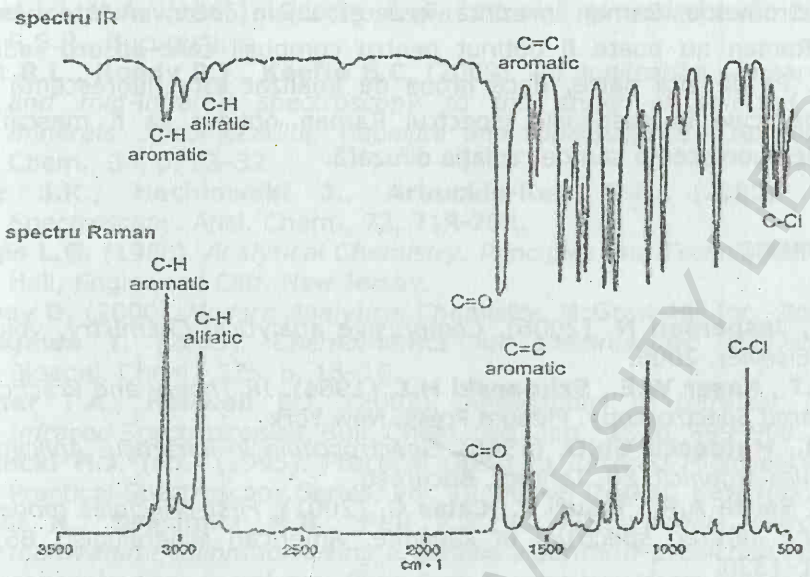


Figura XII.8. Spectrul de absorbţie în IR şi spectrul Raman al unei molecule ipotetice care nu prezintă simetrie.

Aparatele utilizate pentru obţinerea spectrelor Raman se numesc spectrometre Raman şi sunt alcătuite din:

- sursă de radiaţii intense – cele mai frecvent folosite surse sunt lampa cu vapori de mercur (pentru probe lichide) sau laserul (care poate fi utilizat pentru orice tip de probă: lichidă, solidă, gazoasă etc);
- suportul pentru probă – tub de sticlă prevăzut cu o fereastră transparentă;
- monocromator – care selectează doar radiaţia de interes analitic, şi poate fi plasat înaintea suportului pentru probă atunci când sursa de excitare este lampa cu mercur, sau după suportul probei, când sursa de excitare este laserul;
- detectorul – poate fi o placă fotografică sau un detector fotoelectric;
- sistemul de amplificare şi înregistrare.

În comparaţie cu spectrometria IR, spectrometria Raman prezintă unele avantaje, cele mai importante dintre fiind:

- spectrometria Raman poate fi utilizată pentru identificarea şi analiza moleculelor care nu absorb în IR;
- spectrele Raman pot fi obţinute pentru soluţii apoase, deoarece apa prezintă un spectru Raman puţin intens; acest lucru nu se poate realiza în IR, deoarece aici apa absoarbe puternic, şi poate masca unele benzi de absorbţie a compuşilor analizaţi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spectrometria Raman prezintă însă şi unele inconveniente. Astfel, spectrul Raman nu poate fi obţinut pentru compuşii care absorb radiaţia incidentă. Pe de altă parte, dacă proba de analizat este fluorescentă sau conţine particule în suspensie, spectrul Raman obţinut va fi mascat de spectrul de fluorescenţă sau de radiaţia difuzată.

Bibliografie

Ahuia S., Jespersen N. (2006). *Compresive analytical Chemistry*, volume 47. Elsevier, 2006.

Alpert N.T., Kaser W.E., Szimanski H.I. (1964). *IR Theory and Practics of Infrared Spectroscopy*. Plenum Press, New York.

Avram M., Mateescu Gh.D. (1966). *Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimica organică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Balan E., Saitta A.M., Mauri F., Calas G. (2001). *First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite*. American Mineralogist, 86, p. 1321–1330.

Balashov A.A., Bogomolov G.D., Kiryanov A.P., Nikitin A.K., Pustovoit V.I., Vaguin V.A., Zhizhin Z.N. (2007). *Asymmetric static Fourier-spectrometer for solid surfaces and nano-films study*. Vibrational Spectroscopy, 43, p. 46–48.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Butucelea A. (1984). *Tehnici noi în spectroscopie*. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Chalmers J.M., Griffiths P.R. (Eds.) (2002). *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.

Chan K.L.A., Kazarian S.G., Vassou D., Gionis V., Chryssikos G.D. (2007). *In situ high-throughput study of drug polymorphism under controlled temperature and humidity using FT-IR spectroscopic imaging*. Vibrational Spectroscopy, 43, p. 221–226.

Chase D.B. (1982). *Phase correction in FT-IR*. Appl. Spectrosc., 36, p. 240–244.

Chia L., Ricketts S. (1988). *Basic Techniques and Experiments in Infrared and FT-IR Spectroscopy*. Perkin–Elmer Corporation, Norwalk, CT.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (3rd ed). Academic Press, New York.

Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Durig J.R. (1985). *Chemical, Biological and Industrial Applications of Infrared Spectroscopy*. Wiley, New York.

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

Eliasevici M.A. (1966). *Spectroscopia atomică şi moleculară*. Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti.

Frost R.L., Reddy B.J., Keeffe E.C. (2009). *An application of near-infrared and mid-infrared spectroscopy to the study of selected tellurite minerals: xocomecatlite, tlapaliite and rodalquilarite*. Transition. Met. Chem., 34, p. 23–32.

Gillie J.K., Hochlowski J., Arbuckle-Keil G.A. (2000). *Infrared Spectroscopy*. Anal. Chem., 72, 71R-79R.

Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Inc., Boston.

Hasegawa T. (2003). *Chemometrics for spectroscopic analysis*. Anal. Bioanal. Chem., 375, p. 18–19.

Heimer T.A., Heilweil E.J. (2002). *Applications of Ultrafast Transient Infrared Spectroscopies*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, p. 899–908.

Humecki H.J. (ed.) (1995). *Practical Guide to Infrared Microspectroscopy*, Practical Spectroscopy Series, Vol. 19. Marcel Dekker, New York.

Leardi R., Seasholtz M.B., Pell R.J. (2002). *Variable selection for multivariate calibration using a genetic algorithm: prediction of additive concentrations in polymer films from Fourier transform-infrared spectral data*. Analytica Chimica Acta, 461, p. 189–200.

Long D.K. (2002). *The Raman Effect. A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Marshall A.G., Comisarow M.B. (1975). *Fourier and Hadamard transform methods in spectroscopy*. Anal. Chem., 47, 4, 491A–504A.

McMillan P.F., Hofmeister A.M. (1988). *Infrared and Raman spectroscopy*. In: F.C. Hawthorne, Ed.: Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, vol. 18, p. 513–571. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Naşcu H.I., Jantschi L. (2006). *Chimie analitică şi instrumentală*, Editura Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. ed. Tehnică, Bucureşti.

Pelletier M.J. (Eds.) (1999). *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*. Blackwell Science, Abingdon.

Porro T.J., Pattacini S.C. (1993). *Sample handling for mid-infrared spectroscopy, part I: solid and liquid sampling*. Spectroscopy (Eugene, Oregon, USA), 8, 7, p. 40–47.

Porro T.J., Pattacini S.C. (1993). *Sample handling for mid-infrared spectroscopy, part II: specialized techniques*. Spectroscopy (Eugene, Oregon, USA), 8, 8, p. 39–44.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Schulz H., Baranska M. (2007). *Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 43, p. 13–25.

Skoog D.A. (1985). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia.

Smales A.A., Wager L.R. (eds.) (1960). *Methods in Geochemistry*. Interscience, New York.

Smith B.C. (1999). *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. CRC Press, Boca Raton.

Tummers P.H.G, Houben E.J.E., Jansen J.F.G.A., Wienke D. (2007). *Evaluation of advanced data analysis techniques on time resolved FT-IR spectroscopy data of photo-copolymerization reactions*. Vibrational Spectroscopy, 43, p. 116–124.

Vassallo A.M., Cole-Clarke P.A., Pang L.S.K., Palmisano A.J. (1992). *Infrared emission spectroscopy of coal minerals and their thermal transformations*. Appl. Spectrosc., 46, 1, p. 73–78.

Villar S.E.J., Edwards H.G.M. (2006). *Raman spectroscopy in astrobiology*. Anal. Bioanal. Chem., 384, p. 100–113.

Wilks P.A. (1992). *High performance infrared filtometers for continuous liquid and gas analysis*. Process Control Qual., 3, p. 283–293.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. van Nostrand comp., New York.

Williams K.P.J., Pitt G.D., Smith B.J.E., Whitley A., Batchelder D.N., Hayward I.P. (1994). *Use of a rapid scanning stigmatic Raman imaging spectrograph in the industrial environment*. J. Raman Spectrosc., 25, 1, p. 131–138.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

XIII.
METODE BAZATE PE DIFUZIA RADIAŢIEI

Spre deosebire de absorbţie şi emisie, difuzia radiaţiilor nu implică tranziţii între stări cu energie cuantificabilă ale unei particule. Din categoria metodelor optice bazate pe difuzia radiaţiei electromagnetice din VIS fac parte turbidimetria şi nefelometria.

XIII.1.
CONSIDERAŢII GENERALE

Difuzia reprezintă fenomenul de împrăştiere în toate direcţiile a radiaţiei electromagnetice de către un mediu neomogen care conţine particule dispersate, a căror dimensiune maximă este mai mică de 2/3 din lungimea de undă a radiaţiilor[O.XIII-1]. Aceste condiţii sunt îndeplinite de probele neomogene care conţin particule coloidale.

O.XIII-1. Atunci când sistemele sunt alcătuite din particule de dimensiuni mai mari, aceste metode nu pot fi utilizate, deoarece în cazul acestor sisteme pe lângă difuzie, radiaţiile electromagnetice pot fi de asemenea reflectare sau refractate [*figura XIII-1*].

Interacţiunile dintre radiaţiile electromagnetice şi particulele coloidale ale probelor de analizat sunt interacţiuni de tip elastic, prin urmare radiaţiile sunt absorbite de către particulele probei de analizat şi apoi re-emise, fără a avea loc modificarea energiei acestora.

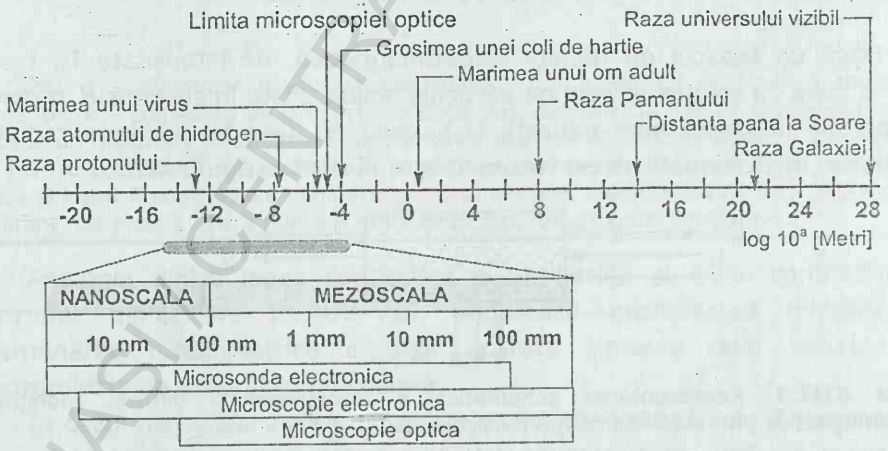


Figura XIII.1. Domeniul chimic al dimensiunilor. Limitele relative ale nivelelor „nano" şi „mezo" au fost estimate funcţie de detecţie ale metodelor microscopice de analiză.

În funcţie de dimensiunea particulelor [*figura XIII.1*], difuzia radiaţiilor electromagnetice se realizează diferit:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **difuzia radiaţiilor de către particulele mici** (difuzia Rayleigh) – are loc numai în cazul particulelor a căror dimensiune este mai mică de 5 % din lungimea de undă a radiaţiei, iar în acest caz intensitatea radiaţiei difuzate este distribuită simetric [*figura XIII.2-a*] în toate direcţiile;

• **difuzia radiaţiilor de către particulele mari** – în acest caz intensitatea radiaţiei difuzate creşte pe direcţia radiaţiei incidente şi scade pe direcţia opusă radiaţiei incidente [*figura XIII.1-b*].

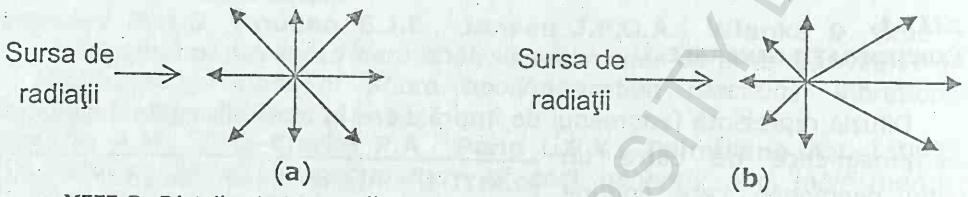


Figura XIII.2. Distribuţia intensităţii radiaţiei difuzate de către particulele mici (a), şi respectiv de către particulele mari (b).

Fenomenul de difuzie a luminii poate fi provocat de particule aflate în toate stările de agregare (gazoase, lichide sau solide), dar din punct de vedere analitic prezintă importanţă doar difuzia cauzată de particulele lichide (soluţii coloidale sau suspensii), fenomen care stă la baza a două metode optice de analiză: turbidimetria şi nefelometria.

XIII.2.
LEGEA CANTITATIVĂ A TURBIDIMETRIEI ŞI NEFELOMETRIEI

Dacă un fascicul de radiaţii electromagnetice, de intensitate I_0, trece printr-o cuvă cu soluţie ce conţine particule solide aflate în suspensie, o parte din radiaţia incidentă este difuzată (I_d), ceea ce duce la scăderea radiaţie transmise (I_t). Schematic acest fenomen este ilustrat în *figura XIII.3*.

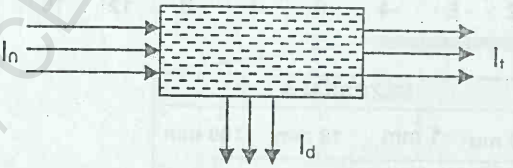


Figura XIII.3. Reprezentarea schematică a transmisiei şi difuziei radiaţiilor electromagnetice prin medii ce conţin particule solide.

Măsurarea intensităţii radiaţiei transmise (I_t) pe direcţia fasciculului incident stă la baza metodelor turbidimetrice, în timp ce determinarea intensităţii radiaţiei difuzate (I_d) pe direcţia perpendiculară faţă de direcţia

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fasciculului incident, stă la baza metodelor nefelometrice de analiză. În cazul *metodelor turbidimetrice* intensitatea fasciculului de radiaţii transmis (I_t) depinde de intensitatea fasciculului incident (I_0) după o lege analoagă cu legea Lambert–Beer:

$$I_t = I_o.e^{-\tau.l.C} \qquad \text{(XIII.1)}$$

în care: τ – coeficient de turbiditate (este caracteristica calitativă a metodelor turbidimetrice; depinde de natura suspensiei analizate); l – lungimea drumului optic (grosimea stratului de suspensie); c – concentraţia particulelor în suspensie.

În cazul suspensiilor foarte diluate (concentraţii mici), mărimea măsurată experimental (S) se poate defini similar cu absorbanţa:

$$S = \log\frac{I_o}{I_t} \qquad \text{(XIII.2)}$$

În aceste condiţii ecuaţia XIII.1 devine:

$$S = \tau.l.C \qquad \text{(XIII.3)}$$

Relaţia XIII.3 arată că între turbiditate (măsurată experimental) şi concentraţia particulelor în suspensie există o dependenţă liniară şi această relaţie stă la baza analizei cantitative[O.XIII-2].

O.XIII-2. Relaţia XIII.3 poate fi aplicată numai în cazul suspensiilor omogene, care conţin particule de aceeaşi formă şi aceleaşi dimensiuni, în soluţii diluate. Numai în aceste condiţii (suspensii diluate) coeficientul de turbiditate (τ) este definit de relaţia:

$$\tau = k \cdot \frac{d^3}{d^4 + \alpha.\lambda^2} \qquad \text{(XIII.4)}$$

în care: d – diametrul mediu al particulelor; λ - lungimea de undă a radiaţiei incidente; k – constantă de proporţionalitate care depinde de natura suspensiei şi de metoda de măsurare folosită; α - constantă ce depinde de tehnica de lucru utilizată.

Pentru o anumită suspensie şi în condiţii experimentale bine precizate, mărimile: d, λ,α şi k pot fi considerate constante şi, prin urmare, coeficientul de turbiditate este constant, iar relaţia XIII.3 poate fi utilizată pentru determinări cantitative.

Analogia dintre legea cantitativă a turbidităţii şi legea cantitativă a absorbţiei moleculare în UV–VIS, sugerează posibilitatea utilizării în determinările turbidimetrice a unor aparate similare celor utilizate în spectrometria de absorbţie moleculară.

În cazul *metodelor nefelometrice* – atunci când particulele din suspensie sunt mici şi sferice, intensitatea radiaţiei difuzate este dată de legea lui Rayleigh:

$$I_d = I_0 \cdot k \cdot \frac{N \cdot v^2}{\lambda^4} \qquad \text{(XIII.5)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care: N – numărul de particule din unitatea de volum; v – volumul unei particule; λ – lungimea de undă a radiaţiei incidente; k – constantă care depinde de indicii de refracţie ai particulelor şi mediului, dar şi de unghiul sub care se face observarea.

Relaţia XIII.5 arată că pentru o anumită lungime de undă, intensitatea radiaţiei difuzate (I_d) pe o direcţie care face un anumit unghi cu radiaţia fasciculului incident, depinde de numărul de particule dispersate (N) şi de volumul acestora (v). În condiţii experimentale date, care să asigure obţinerea soluţiilor coloidale cu particule de aceiaşi dimensiune (v = const.), intensitatea radiaţiei difuzate va depinde numai de numărul de particule din volumul dat, deci va fi proporţională cu concentraţia suspensiei (c), conform relaţiei:

$$I_d = K_d . I_o . C \qquad \text{(XIII.6)}$$

în care: K_d – constantă empirică, specifică sistemului analizat.

Experimental, se măsoară transmitanţa (T) definită prin relaţia:

$$T = \frac{I_d}{I_o} \qquad \text{(XIII.7)}$$

În aceste condiţii ecuaţia XIII.6 devine:

$$T = K_d . C \qquad \text{(XIII.8)}$$

Ecuaţia XIII.6 arată că transmitanţa creşte liniar cu creşterea concentraţiei suspensiei (sau soluţiei coloidale analizate)[O.XIII-3].

Determinările nefelometrice se pot efectua cu toate tipurile de spectrometre utilizate pentru determinările de absorbţie moleculară în UV–VIS (fotocolorimetre sau spectrofotometre), modificate parţial în ceea ce priveşte direcţia radiaţiei incidente. În cazul determinărilor nefelometrice măsurarea intensităţii fasciculului difuzat se face sub un unghi de 90° sau 45° faţă direcţia fasciculului incident.

XIII.3. APLICAŢIILE ANALITICE ALE METODELOR BAZATE PE DIFUZIA RADIAŢIILOR ELECTROMAGNETICE

Particulele solide aflate în suspensie (sau în soluţii coloidale) necesare pentru efectuarea determinărilor experimentale prin metode turbidimetrice şi nefelometrice se obţin de cele mai multe ori prin precipitarea prealabilă a ionilor elementului de analizat cu un reactiv de precipitare adecvat. Se formează astfel o combinaţie greu solubilă care, prin alegerea adecvată a condiţiilor experimentale (de exemplu: natura reactivului de precipitare,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

temperatura, pH-ul, viteza de agitare etc.), rămâne doar în perioada inițială de formare a precipitatului.

Suspensia astfel obținută trebuie să aibă următoarele caracteristici:

- particulele solide formate să fie cât mai puțin solubile;
- viteza de formare a particulelor solide să fie mare;
- suspensia să aibă un grad ridicat de opacitate;
- diferența dintre indicele de refracție al particulelor solide și cel al mediului să fie cât mai mare.

O.XIII-3. Deoarece intensitatea radiației difuzate (I_d) este invers proporțională cu lungimea de undă a radiației la puterea a patra, este de așteptat ca intensitatea radiației difuzate să crească semnificativ odată cu scăderea lungimii de undă a radiației. Astfel, lumina violet (λ = 400 nm) este difuzată de 3,8 ori mai mult decât lumina verde (λ = 550 nm).

Deoarece sistemul coloidal astfel obținut nu este stabil un timp îndelungat, se recurge la încetinirea vitezei de deplasare a particulelor solide obținute (la scăderea vitezei de deplasare a acestora) prin mărirea viscozității mediului. De asemenea, precipitarea ionilor elementului de analizat se realizează în soluții puternic saline (obținute prin adăugarea unor electroliți tari indiferenți, în concentrație mare), care prin sarcina superficială creată vor micșora viteza de coagulare a particulelor de precipitat[O.XIII-4].

Plecând de la aceste considerente, se poate spune că la utilizarea metodelor turbidimetrice și nefelometrice, se preferă precipitarea ionilor elementului de analizat cu ajutorul unor reactivi uzuali, după o metodă foarte bine cunoscută, care să nu necesite un mod de lucru laborator.

O.XIII-4. În cazul metodelor nefelometrice dimensiunea particulelor aflate în suspensie are o importanță mult mai mare decât în cazul metodelor turbidimetrice. Din această cauză, toate condițiile experimentale necesare obținerii particulelor solide, trebuie reproduse întocmai.

Metodele turbidimetrice și nefelometrice sunt comparabile, din punct de vedere al exactității și sensibilității, cu metodele de analiză bazate pe absorbția moleculară în UV–VIS. Acestea se pot aplica, fie prin metode directe, fie prin metode indirecte.

Metodele directe – utilizează cel mai frecvent n practica analitică metoda curbei de etalonare și presupune compararea soluției de analizat cu 4–6 soluții etalon (de concentrație exact cunoscută), pentru fiecare dintre acestea măsurându-se fie turbiditatea (în cazul aplicării metodelor turbidimetrice), fie transmitanța (în cazul aplicării metodelor nefelometrice). După reprezentarea grafică a curbei de etalonare (S = f(c, mol/L) – cazul

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

metodele turbidimetrice, sau T = f(c, mol/L) – cazul metodele nefelometrice), concentraţia probei analizate se determină prin interpolare liniară grafică. În *figura XIII.4* este prezentată aliura generală a curbelor de etalonare.

Metodele indirecte (titrările turbidimetrice şi nefelometrice) – în acest caz peste soluţia ce conţine ionul elementului de analizat se adaugă un reactiv de precipitare adecvat şi se măsoară variaţia turbidităţii (S) sau a transmitanţei (T) în funcţie de volumul de titrant adăugat. Curbele de titrare astfel obţinute (S sau T = f(v, mL)) sunt alcătuite din două porţiuni liniare, care descriu comportarea sistemului înainte şi după punctul de echivalenţă. Prin prelungirea celor două porţiuni liniare se determină punctul de echivalenţă şi respectiv volumul de titrant consumat până la punctul de echivalenţă, cu ajutorul căruia se calculează concentraţia elementului de analizat din probă, folosind legea echivalenţilor.

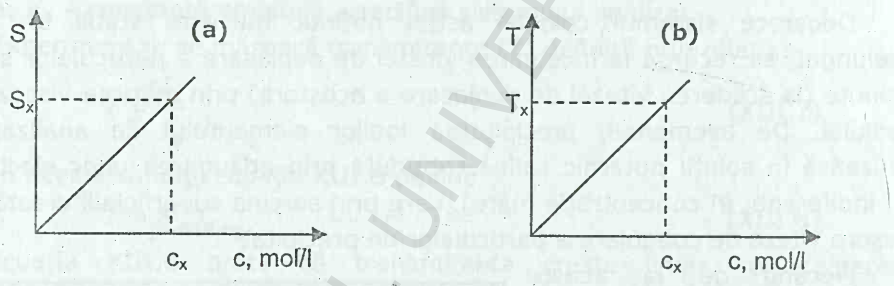


Figura XIII.4. Aliura curbelor de etalonare obţinute în cazul metodelor turbidimetrice (**a**) şi nefelometrice (**b**).

La realizarea experimentală a unei titirări turbidimetrice sau nefelometrice trebuie precizaţi clar şi riguros toţi factorii care influenţează dimensiunile particulelor solide formate în sistem, şi anume:

- domeniul de concentraţie ale elementului de analizat;
- concentraţia reactivului de precipitare;
- viteza şi modul de adăugare a reactivului de precipitare;
- pH-ul soluţiei;
- temperatura;
- viteza şi durata agitării;
- volumul şi concentraţia agentului de coagulare necesar;
- tipul şi concentraţia electrolitului indiferent adăugat în sistem;
- intervalul de timp până la efectuarea măsurătorilor experimentale;
- lungimea de undă la care se măsoară turbiditatea soluţiei.

În funcţie de comportarea sistemului analizat, aliura curbelor de titrare turbidimetrică sau nefelometrică este diferită [figura XIII.5]. Astfel, dacă

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

precipitatul format între ionul elementului de analizat şi reactivul de precipitare nu se dizolvă în exces de reactiv (de exemplu: determinarea ionilor Cl^- prin titrare cu $AgNO_3$), turbiditatea măsurată experimental creşte până la punctul de echivalenţă odată cu creşterea concentraţiei particulelor solide, iar după punctul de echivalenţă[O.XIII-5] rămâne constantă [*figura XIII.5-a*].

O.XIII-5. În jurul punctului de echivalenţă apare o rotunjire a curbelor de titrare datorită faptului că formarea particulelor de precipitat este un echilibru dinamic, şi prin urmare o mică parte din precipitatul format va disocia în ionii săi componenţi.

Dacă precipitatul format se dizolvă în exces de reactiv de precipitare (de exemplu: determinarea Hg^{2+} prin titrare cu KI), atunci până la punctul de echivalenţă turbiditatea creşte datorită creşterii concentraţiei particulelor solide formate în sistem, iar după punctul de echivalenţă, turbiditatea scade datorită dizolvării particulelor de precipitat în exces de reactiv [*figura XIII.5-b*].

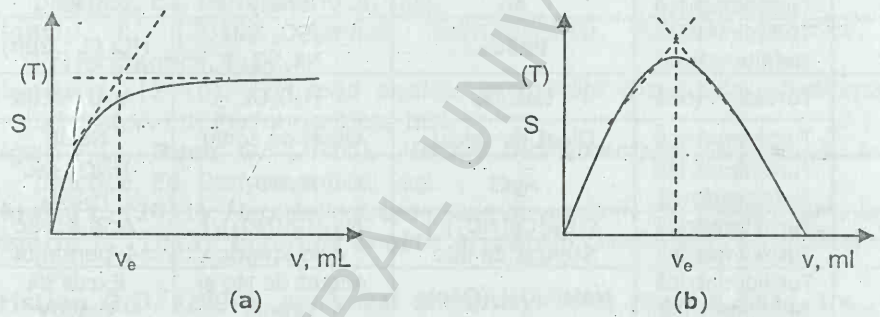


Figura XIII.5. Aliura curbelor de titrare turbidimetrică.

În *tabelul XIII.1* sunt prezentate câteva aplicaţiile analitice ale metodelor turbidimetrice şi nefelometrice frecvent utilizate în practica analitică de laborator.

Alegerea unei metode turbidimetrice în locul unei metode nefelometrice sau invers, este determinată în principal de doi factori:

(i) Raportul dintre intensitatea radiaţiilor transmise sau difuzate şi intensitatea radiaţiilor incidente – pot distinge următoarele cazuri:

- când suspensia obţinută este densă (suspensia are o concentraţie mare de particule dispersate) şi prin urmare radiaţia electromagnetică este puternic difuzată (I_d – are o valoare mare) – în acest caz se recomandă utilizarea metodelor turbidimetrice;
- când suspensia obţinută are o concentraţie mică a particulelor dispersate (suspensia obţinută are o valoare redusă a densităţii), radiaţia

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

electromagnetică este puţin difuzată (intensitatea radiaţiei transmise este mai mare de 95-98 %) - în acest caz se recomandă utilizarea metodelor nefelometrice.

(ii) Dimensiunea particulelor dispersate -pentru nefelometrie (unde I_d va fi cu atât mai mare, cu cât dimensiunea particulelor va fi mai mică), dimensiunea optimă a particulelor trebuie să fie cuprinsă între 0,1 şi 1 μm, pe când în cazul metodelor turbidimetrice, dimensiunea particulelor este mai puţin importantă.

Tabelul XIII.1. Aplicaţiile analitice ale metodelor turbidimetrice şi nefelometrice.

Element de analizat	Metoda	Suspensie	Reactiv de precipitare	Electrolit indiferent
Ag	Turbidimetrică Nefelometrică	AgCl	NaCl	HNO_3
As	Turbidimetrică	As	KPH_2O_2	HCl (1 :1)
Au	Turbidimetrică	Au	$SnCl_2$	HCl
Ba	Turbidimetrică Nefelometrică	$BaSO_4$	H_2SO_4 sau Na_2SO_4	HCl (1 : 200)
Ca	Turbidimetrică	CaC_2O_4	$H_2C_2O_4$	Acid acetic
	Turbidimetrică	Oleat de calciu	Oleat de sodiu	NaOH
Cl^-	Turbidimetrică Nefelometrică	AgCl	$AgNO_3$	HNO_3 sau H_2SO_4
K	Turbidimetrică	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	Acid acetic
Li	Turbidimetrică	Stearat de litiu	Acid stearic	1-pentanol
Na	Turbidimetrică Nefelometrică	$NaM(UO_2)_3(OAc)_9$	Acetat de Mg şi uranil	Exces de reactiv
SO_4^{2-}	Turbidimetrică Nefelometrică	$BaSO_4$	$BaCl_2$	HCl (1 : 200)
Se	Turbidimetrică	Se	$NaPH_2O_2$ sau $SnCl_2$	HCl (1 : 1)
Te	Turbidimetrică	Te	$NaPH_2O_2$	HCl (1 : 1)
Zn	Turbidimetrică Nefelometrică	ZnS	H_2S sau Na_2S	Soluţii neutre

Minimalizarea interferenţelor în cazul metodelor turbidimetrice şi nefelometrice se poate realiza prin:

(i) Selectarea adecvată a lungimii de undă a radiaţiei incidente - când se va avea în vedere următoarele:

- pentru determinările turbidimetrice, unde radiaţia incidentă este transmisă prin probă - se va alege lungimea de undă la care proba nu absorabe radiaţii; prin urmare, prin această metodă nu pot fi analizate suspensii colorate;

BOUAS / CONSTANTINE UNIVERSITY LIBRARY

• pentru determinările nefelometrice – absorbţia radiaţiei incidente nu reprezintă o problemă, deoarece măsurătorile experimentale se realizează sub un anumit unghi faţă de radiaţia incidentă; prin urmare, prin această metodă pot fi analizate şi suspensii colorate.

(ii) Utilizarea unor condiţii experimentale adecvate – deoarece intensitatea radiaţiei difuzate depinde de dimensiunea şi forma particulelor dispersate, pentru menţinerea unei distribuţii uniforme a dimensiunii acestora este necesar un control riguros a condiţiilor experimentale în care se formează suspensia coloidală.

Bibliografie

Ahuia S., Jespersen N. (2006). *Compresive analytical Chemistry*, volume 47. Elsevier, 2006.

Bîlbă D., Bulgariu L. (2005) *Metode spectrometrice de analiză, Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Analiză instrumentală. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2010). *Controlul analitic al calităţii produselor. Îndrumar de laborator*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L., Rusu G. (2010). *Metode instrumentale de analiză. Lucrări practice*. Ed. Performantica, Iaşi.

Bulgariu L. (2011). *Metode instrumentale de analiză*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Bulgariu L. (2013). *Controlul analitic al calităţii produselor*. Ed. Politehnium, Iaşi.

Christian G.D. (1994). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Crompton A.T. (1996). *Determination of Anions. A Guide for the Analytical Chemist*. Springer, Berlin.

Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Doniga E. (2000). *Metode optice de analiză. Aplicaţii în controlul sistemelor chimice*, Ed. Corson, Iaşi, 2000.

Hargis L.G. (1988). *Analytical Chemistry. Principles and Techniques*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Inc., Boston.

Isac V., Onu A., Tudoreanu C., Nemţoi Gh. (1995). *Chimie fizică. Lucrări practice*. Ed. Ştiinţa, Chişinău.

Luca C. (1972). *Metode electrochimice şi optice de analiză*. Univ. Bucureşti.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

BCU "CAROL I" TRANSILVANIA UNIVERSITY LIBRARY

Nacu A., Mocanu R., Onofrei T., Găburici M., Simion C., Matei Fl., Bîlbă D., Dulman V., Doniga E. (1988). *Chimie analitică şi analiză instrumentală. Manual de lucrări practice. vol. II*, Ed. I. P. Iaşi, 1988.

Nacu A., Onofrei T., Sârghie I., Matei Fl., Bejan D., Paraschivescu V., Surpăţeanu M., Bârsănescu A. (1988). *Chimie analitică şi analiză instrumentală. Manual de lucrări practice, vol. I*, Ed. I. P. Iaşi, 1988.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. ed. Tehnică, Bucureşti.

Pungor E. (1994). *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press, London.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Skoog D.A. (1985). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia.

Sommer L. (1989). *Analytical Absorption Spectrometry in the Visible and Ultraviolet*. Akademiai Kaido, Budapest.

Vlănţoiu G., Petrescu C., Marian V. (1980). *Chimie analitică şi analize tehnice*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. van Nostrand comp., New York.

Enciclopedia de chimie (vol. 1-6). Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

XIV.
SPECTROMETRIA DE MASĂ

Spectrometria de masă este o metodă de analiză structurală deosebit de sensibilă, care nu implică utilizarea radiaţiilor electromagnetice. Cu toate acestea această metodă este inclusă în categoria metodelor spectrometrice, deoarece reprezentarea distribuţiei maselor în funcţie de abundenţele lor relative este similară cu reprezentarea intensităţii radiaţiei electromagnetice în funcţie de lungimea lor de undă.

XIV.1.
CONSIDERAŢII GENERALE

Spectrometria de masă este o metodă fizică de analiză utilizată, mai ales, pentru analiza substanţelor organice, care în principal presupune ionizarea (sau fragmentarea) moleculelor substanţei analizate, urmată de separarea ionilor obţinuţi în funcţie de raportul dintre masă şi sarcină. Înregistrarea abundenţelor relative a ionilor în funcţie de raportul masă / sarcină electrică (m/e) duce la obţinerea unui spectru de masă. Spectru de masă este o caracteristică a fiecărei substanţe analizate, şi permite efectuarea unei analize calitative, pe baza poziţiei în spectru a semnalului caracteristic unui anumit ion, şi a unei analize cantitative prin măsurarea intensităţii semnalului.

În cel mai simplu mod, obţinerea unui spectru de masă presupune bombardarea moleculelor probei de analizat (aflate în stare de vapori), cu un fascicul de electroni (a căror energie este cuprinsă între 10–70 eV), pentru a fi transformate în ioni pozitivi de energie ridicată:

$$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^- \qquad \text{(XIV.1)}$$

în care: M – molecula probei de analizat.

Datorită energiei sale mari, ionul M^+ astfel obţinut (denumit şi ion molecular sau ion-părinte), va suferi în continuare procese de fragmentare complexe, în urma cărora se obţin alte fragmente ionice sau neutre. Dintre acestea, spectrometrul de masă va analiza[O.XIV-1] numai fragmentele ionice.

O.XIV-1. În majoritatea spectrometrelor sunt separaţi şi detectaţi numai ionii pozitivi, deşi în urma ionizării moleculelor din proba de analizat se formează şi ioni negativi. Cu toate acestea separarea ionilor pozitivi în funcţie de raportul m/e este mai facilă şi se realizează în câmpuri magnetice şi/sau electrostatice.

Ionii formaţi în urma ionizării sunt accelerați sub acţiunea unei diferenţe de potenţial obţinută între doi electrozi, şi ajung apoi la analizor care are rolul

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de a-i separa în funcţie de raportul masă / sarcină, după deviere într-un câmp magnetic variabil. Spectrul de masă astfel obţinut constă dintr-o succesiune de semnale (picuri) la diferite valori ale raportului masă / sarcină sarcină (m/e). În *figura XIV.1* este ilustrat spectrul de masă obţinut la analiza prin spectrometrie de masă a 2-metil-pentanului.

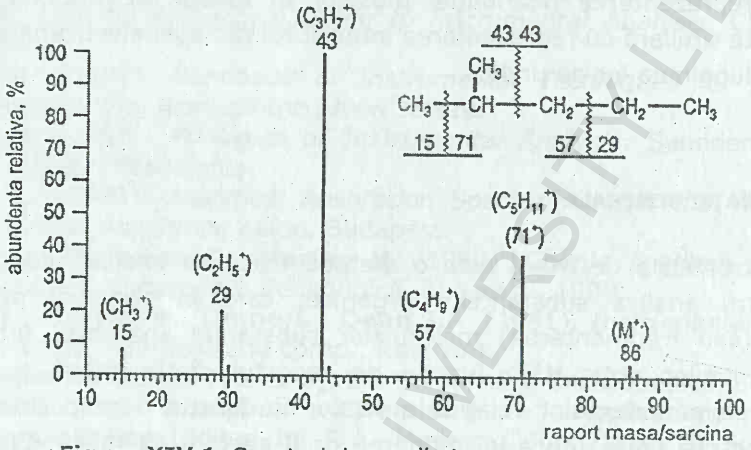


Figura XIV.1. Spectrul de masă al 2-metil-pentanului.

Prin interpretarea spectrului de masă prezentat în *figura XIV.1* se pot obţine următoarele informaţii:

- prezenţa picului corespunzător lui M^+ la valoarea masă / sarcină electrică = 86 arată că masa moleculară a compusului analizat este 86;
- cel mai intens pic din spectru corespunde unui raport masă / sarcină electrică = 43, ceea ce înseamnă că preferenţial molecula se fragmentează între atomii de carbon 2 şi 3 din moleculă, când se formează ionii cei mai stabili;
- prezenţa celorlalte picuri la valori ale raportului masă / sarcină electrică = 15, 29, 57 şi 71, indică formarea şi a altor ioni (CH_3^+, $C_2H_5^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_{11}^+$) prin fragmentarea directă sau indirectă a ionului molecular.

În comparaţie cu alte metode de analiză, spectrometria de masă este o metodă înalt selectivă şi sensibilă. Selectivitatea aceste metode este determinată de faptul că foarte puţine specii ionice au aceiaşi valoare a raportului masă / sarcină electrică. Pe de altă parte, pentru efectuarea unei analize sunt necesare cantităţi foarte mici de probă (chiar mai puţin de 1 mg). Dar, cantitatea de probă utilizată în analiză suferă transformări chimice, şi nu poate fi recuperată după înregistrarea spectrului de masă.

Spectrometria de masă este o metodă de analiză deosebit de utilă în chimia organică şi în biochimie, ce poate fi folosită pentru determinări

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

calitative, cantitative şi de structură. De asemenea, această metodă poate fi utilizată la identificarea şi separarea izotopilor, în elucidarea mecanismelor de reacţie şi în analiza cantitativă a unor compuşi sau elemente în concentraţii foarte mici.

XIV.2. APARATURA UTILIZATĂ ÎN SPECTROMETRIA DE MASĂ

Aparatele utilizate pentru obţinerea şi înregistrarea spectrelor de masă se numesc spectrometre de masă şi sunt alcătuite din cinci părţi principale:

- secţiunea de ionizare;
- secţiunea de accelerare;
- secţiunea de separare;
- secţiunea de detectare;
- secţiunea de amplificare şi înregistrare a spectrului.

Schema bloc a unui spectrometru de masă este prezentată în *figura XIV.2.*

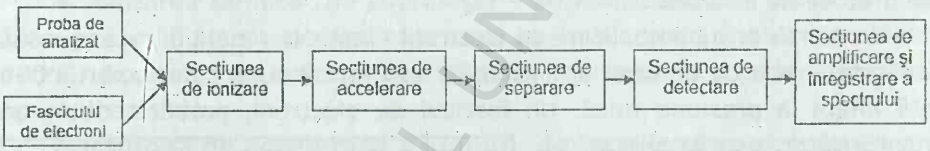


Figura XIV.2. Schema bloc a unui spectrometru de masă.

Funcţionarea unui spectrometru de masă poate fi descrisă succint astfel: proba de analizat este transformată în vapori şi va fi ionizată de către un fascicul de particule accelerate (electroni, ioni sau atomi, cu energie mare). Ionii formaţi în secţiunea de ionizare sunt accelerați în secţiunea de accelerare sub acţiunea unei diferenţe de potenţial realizată între doi electrozi, şi ajung apoi la analizor (secţiunea de separare) care are rolul de a-i separa în funcţie de raportul masă/sarcină, după deviere într-un câmp magnetic variabil. Se formează astfel un curent de ioni de care după detectare (în secţiunea de detectare) şi amplificare, este înregistrat de către înregistrator, obţinându-se astfel spectrul de masă.

Introducerea probei de analizat – spectrometrele de masă analizează numai ioni aflaţi în fază gazoasă, din această cauză la introducerea probei în spectrometru de masă trebuie să fie avute în vedere următoarele aspecte:

- Puritatea probei – spectrometria de masă fiind o metodă foarte sensibilă probele ce urmează a fi analizate trebuie să aibă o puritate înaltă.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prezenţa unor impurităţi, chiar şi în cantitate foarte mică, afectează semnificativ spectrul de masă înregistrat pentru proba de analizat.

• Volatilitatea probei – este determinată de necesitatea aducerii probei în stare de vapori înainte de analiză. Astfel, probele de analizat stabile şi care au presiuni de vapori moderate la temperaturi de până la 300°C, sunt introduse indirect prin intermediul unei camere de vaporizare, din care vapori difuzează lent, prin intermediul unei frite în camera de ionizare. Probele de analizat care au presiuni de vapori mici (de exemplu: probele solide) sau cele care se descompun, se introduc direct în camera de ionizare, unde volatilizarea lor se realizează prin încălzire controlată.

• Cantitatea de probă – în majoritatea cazurilor cantitatea de probă necesară pentru analiză nu este mai mare de 1 mg.

Secţiunea de ionizare – denumită şi camera de ionizare, are rolul de a realiza ionizarea moleculele din proba supusă analizei. Energia necesară ionizării poate proveni de la fascicule de electroni, ioni sau atomi, de la câmpuri electrice, de la fascicule laser sau poate fi de natură termică. În funcţie de provenienţa energiei necesare pentru realizarea ionizării există mai multe metode de ionizare:

• Ionizarea prin bombardare cu electroni – este cea mai utilizată metodă de ionizare. Proba de analizat se introduce sub formă curent de vapori într-o incintă aflată la presiune mică. Un fascicul de electroni, provenit de la un filament încălzit, este accelerat sub acţiunea unei diferenţe de potenţial şi bombardează moleculele probei[O.XIV-2]. În urma interacţiuni cu fasciculul de electroni, moleculele de probă se transformă în ioni moleculari, care datorită energiei lor mari se pot fragmenta la rândul lor, fragmentele rezultate având şi ele caracter ionic.

O.XIV-2. Deoarece orice coliziune produce devierea ionului de pe traiectorie, urmată de descărcare pe pereţii aparatului, majoritatea spectrometrelor de masă lucrează în condiţiile unui vid înaintat.

La bombardarea moleculelor cu fascicule de electroni se formează în special ioni pozitivi prin smulgerea unui electron al moleculei de către un electron cu energie mare din fasciculul de electroni. Atunci când tensiunea de accelerare aplicată este mică, se formează preferenţial ioni moleculari (M^+), în timp ce la valori mari ale tensiunii de accelerare are loc fragmentarea moleculelor.

• Ionizarea chimică – se realizează prin coliziunea moleculelor probei de analizat cu un gaz (metan, argon, heliu, azot, amoniac, oxizi de carbon, etc.), ionizat în prealabil prin impact electronic. Pentru ca aceste coliziuni să aibă loc este necesar ca presiunea gazului din interiorul secţiuni de ionizare să fie de

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

circa 0,5 mm coloană de mercur. Prin ionizare chimică, procesul de fragmentare a moleculelor probei de analizat este mai simplu şi poate fi mai riguros controlat, pe baza energiei ionilor gazului folosit.

• Ionizarea prin desorbţie în câmp – în acest caz pe suprafaţa unui electrod foarte ascuţit se pune o cantitate mică din proba de analizat. Electrodul pe care se găseşte proba este încălzit cu ajutorul curentului electric, iar între acesta şi un electrod de semn contrar se aplică o diferenţă de potenţial. În aceste condiţii se realizează evaporarea probei de analizat, iar sub influenţa diferenţei de potenţial are loc ionizarea moleculelor din probă. Această metodă este utilizată cu succes la studiul fenomenelor de suprafaţă, şi poate fi aplicată moleculelor sensibile termic şi nevolatile.

• Ionizarea prin bombardare cu atomi rapizi – este utilizată pentru ionizarea şi fragmentarea în special a moleculelor biologice, care au o masă moleculară mare şi sunt nevolatile. Se pot utilizat în acest caz fascicule de atomi care rezultă prin dezagregare unor elemente radioactive. În acest caz proba este fixată pe o panglică metalică care se încălzeşte controlat, când are loc atât ionizarea moleculelor probei de analizat, cât şi fragmentarea acestora.

• Ionizarea termică (de suprafaţă) – se realizează prin plasarea probei solide pe un filament de wolfram care se încălzeşte până la aproximativ 2000°C. Acest tip de ionizare se utilizează mai ales la analiza materialelor anorganice solide.

Secţiunea de accelerare a ionilor – se face de către câmpuri electrice intense, care se obţin prin aplicarea unei tensiuni mari (între 400 şi 4000 V) între electrozi, prevăzuţi cu fante prin care pot trece ionii. În urma accelerării, se formează un fascicul de ioni bine colimat, care este direcţionat apoi spre secţiunea de separare.

Secţiunea de separare a ionilor (analizorul de ioni) – ionii produşi în secţiunea de ionizare sunt acceleraţi şi dirijaţi către secţiunea de separare (către analizorul de ioni), care are rolul de a-i separa în funcţie de raportul masă / sarcină electrică. Separarea ionilor se poate face:

• În câmp electrostatic – când ionii formaţi în urma ionizării se separă cu ajutorul unui câmp electric longitudinal, care accelerează numai particulele încărcate cu sarcină pozitivă. Aceşti ioni au, independent de masa, o energie cinetică proporţională cu sarcina lor şi cu diferenţa de potenţial aplicată pentru obţinerea câmpului electrostatic. În acest mod, toţi ionii care au aceiaşi sarcină vor avea aceeaşi energie cinetică, dar având mase diferite vor avea viteze de deplasare diferite în câmpul electrostatic.

• În câmp magnetic – ionii sunt separaţi pe baza valorilor raportului m/e, după devierea într-un câmp magnetic ce acţionează perpendicular pe

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

direcţia de deplasare a ionilor. După deviere în câmp magnetic, ionii sunt focalizaţi pe detector[O.XIV-3].

O.XIV-3. Focalizarea produsă de câmpul magnetic se numeşte focalizare de direcţie, iar spectrometrele care conţin acest tip de analizor se numesc spectrometre de masă cu o singură focalizare. Au fost construite şi spectrometre cu dublă focalizare, când un câmp electrostatic radial separă ionii care au o anumită viteză sau energie cinetică, iar după aceea aceştia pătrund în câmp magnetic.

• Pe baza „timpului de zbor" – în acest caz, ionii care părăsesc secţiunea de accelerare şi care au aceiaşi energie cinetică, dar viteze de deplasare diferite (determinate de masele lor diferite) sunt lăsaţi să se deplaseze liber, fără a acţiona asupra lor cu un câmp electric sau magnetic. În aceste condiţii, ionii vor avea nevoie de un anumit timp pentru a parcurge o anumită distanţă. Măsurarea acestui „timp de zbor", pe o distanţă dată (de exemplu, 1 m), poate reprezenta o modalitate de separare a acestora[O.XIV-4].

O.XIV-4. În construcţia aparatelor de ultimă generaţie sunt incluse mai multe tipuri de analizoare de ioni, în vederea îmbunătăţirii caracteristicilor de performanţă ale acestora.

Secţiunea de detectare a ionilor (detectoarele de ioni) – după traversarea secţiunii de separare, fasciculul de ioni trebuie detectat şi transformat într-un semnal utilizabil. Pentru a putea măsura curentul ionic foarte slab (10^{-15}–10^{-9} A) se pot utiliza următoarele tipuri de detectori de ioni:

• Plăci fotografice – au fost utilizate în primele spectrometre de masă, şi permit măsurarea directă a sarcinilor sosite la detector. Plăcile fotografice sunt plasate după analizorul de ioni, iar spectrele de masă înregistrate apar sub formă de linii, cu grade diferite de înnegrire, în funcţie de concentraţia ionilor corespunzători.

• Cilindrul Faraday – este format dintr-un cilindru alungit în care pătrund ionii. Aceştia se ciocnesc de pereţii cilindrului şi se descarcă. În urma descărcării se formează un curent electric, care ulterior este amplificat şi înregistrat.

• Detectoare multiplicatoare de electroni – sunt sub formă de tuburi de sticlă dopată cu plumb, care au forma unui corn, şi care prezintă emisii secundare intense de electroni şi o rezistenţă electrică uniformă. Între cele două capete ale tubului se aplică o diferenţă de potenţial. Atunci când ionul loveşte suprafaţa detectorului, provoacă o emisie secundară de electroni, care sunt accelerați de câmpul electric creat în interiorul cilindrului, şi care în urma ciocnirii din nou cu peretele provoacă o nouă emisie, mai intensă. În final se obţine un semnal amplificat care este detectat la ieşirea din tub.

Secţiunea de înregistrare – sistemul de înregistrare a unui spectrometru de masă trebuie să îndeplinească două condiţii principale:

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• rapiditatea – răspunsul înregistratorului faţă de semnalele primite de la sistemul de amplificare trebuie să fie foarte rapid (să poată fi scanate câteva sute de picuri pe secundă);

• sensibilitatea – sistemul de înregistrare trebuie să fie capabil să înregistreze intensităţile picurilor care diferă între ele cu un factor mai mare de 10^3; acest lucru se poate realiza prin utilizarea unor galvanometre cu oglindă (3–5 galvanometre) legate în serie, care au sensibilităţi diferite.

Indiferent de tipul componentelor care intră în construcţia unui spectrometru de masă, principalele caracteristici ale acestuia sunt legate de:

• limita de detecţie – care reprezintă valoare limită măsurabilă a raportului masă / sarcină electrică;

• transmisia – este dată de raportul dintre numărul de ioni produs în secţiunea de ionizare şi numărul de ioni care ajunge la detector;

• rezoluţia – este cea mai importantă caracteristică a unui spectru de masă şi este reprezentată de capacitatea detectorului de a discrimina (decela) doi ioni cu valori apropiate ale maselor.

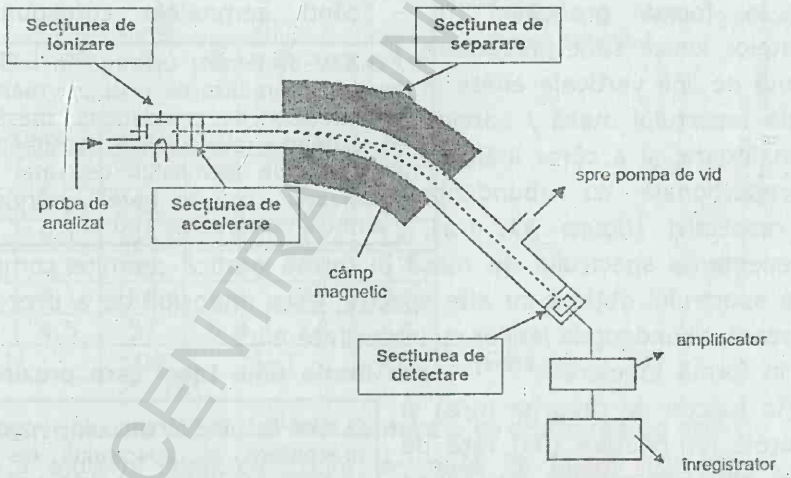


Figura XIV.3. Schema de principiu a unui spectrometru de masă cu separare a ionilor în câmp magnetic.

În funcţie de rezoluţia lor, spectrometrele de masă se împart în două categorii, şi anume:

• **spectrometre de rezoluţie joasă** – sunt aparate capabile să detecteze ioni a căror masă diferă cel puţin cu o unitate, iar valoarea maximă a raportului masă / sarcină ce poate fi măsurat este de circa 2000;

• **spectrometre de rezoluţie înaltă** – sunt aparate capabile să separe doi ioni a căror masă diferă cel puţin prin 0,05 unităţi de masă.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În *figura XIV.3.* este reprezentat schematic un spectrometru de masă în care ionizarea probei de analizat se face prin ciocnire cu un fascicul de electroni, iar separarea ionilor se realizează în câmp magnetic. Trebuie precizat faptul că într-un astfel de spectrometru de masă, secţiunea de ionizare, secţiunea de accelerare, secţiunea de separare a ionilor şi secţiunea de detectare trebuie menţinute la o presiune foarte scăzută (vid înaintat de 10^{-6}–10^{-7} torri), pentru ca ionii formaţi în urma ionizării să nu se ciocnească în drumul lor spre detector cu alte particule.

XIV.3.
APLICAŢIILE ANALITICE ALE SPECTROMETRIEI DE MASĂ

Analiza unei probe prin spectrometrie de masă, presupune înregistrarea spectrul său de masă, care este alcătuit dintr-o serie de semnale corespunzătoare fragmentelor ionice rezultate prin ionizarea şi fragmentare ulterioară a moleculelor care alcătuiesc proba de analizat. Spectrele de masă astfel obţinute pot fi întâlnite în două forme de prezentare:

- în formă grafică[O.XIV-5] – când semnalele corespunzătoare fragmentelor ionice sunt prezentate sub formă de linii verticale aflate la valori ale raportului masă / sarcină corespunzătoare, şi a căror înălţime este proporţională cu abundenţa ionilor respectivi [*figura XIV.4-a*]. Deşi prezentarea spectrului de masă în formă grafică permite compararea rapidă a spectrului obţinut cu alte spectre, este imposibil de a prezenta, la aceiaşi scară, abundenţele ionilor cu intensitate mică.

> **O.XIV-5.** Pentru uşurinţă în lucru este necesară realizarea unei „normalizări" a semnalelor din spectrul de masă, care presupune recalcularea abundenţelor în funcţie de semnalul cel mai intens (denumit „pic de bază"), căruia i se atribuie valoarea de 100 %.

- în formă tabelară[O.XIV-6] – sub forma unui tabel care prezintă lista ionilor (în funcţie de raportul m/e) şi abundenţele lor relative (%) faţă de ionul de bază, considerat ca având abundenţa de 100 % [*figura XIV.4-b*].

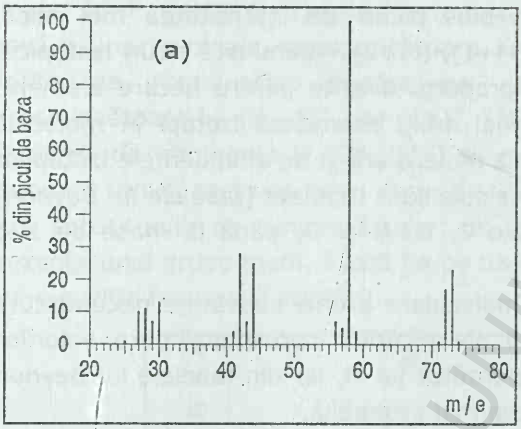
> **O.XIV-6.** Indiferent de modul de prezentare a spectrului de masă (grafică sau tabelară) este necesar ca întotdeauna să fie exact precizate condiţiile în care a fost înregistrat spectrul respectiv.

Principala aplicaţie analitică a spectrometriei de masă o reprezintă analiza structurală a compuşilor de natură organică (mai ales). Din acest punct de vedere spectrele de masă pot fi utilizate pentru:

Determinarea exactă a masei moleculare – atunci când proba de analizat conţine un singur component, masa moleculară a acestuia este uşor de determinat, deoarece corespunde masei moleculare a picului molecular

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(picul corespunzător lui M^+). Acest pic are prin normalizare o abundenţă relativă de 100 %, iar din poziţia lui în spectru, dată de raportul masă / sarcină electrică (m/e) se poate determina masa moleculară. Atunci când proba conţine mai mulţi componenţi, înainte de înregistrarea spectrului de masă este necesară o separare avansată a acestora, până la nivel de componenţi individuali puri. Prezenţa impurităţilor sau a urmelor de alţi componenţi complică semnificativ spectrul de masă înregistrat, făcându-l astfel foarte dificil de interpretat.



m/e	%	m/e	%	m/e	%
27	10	42	28	58	100
28	11	43	7,2	59	3,9
29	8,1	44	25	71	1,0
30	13	45	1,8	72	17
40	2,1	56	7,3	73	23
41	4,5	57	5,0	74	1,1
M		100	M+1		4,8

(b)

Figura XIV.4. Modalităţile de prezentare a unui spectru de masă: (a) forma grafică, (b) forma tabelară.

Determinarea formulei moleculare – se poate realiza astfel:

• Cu ajutorul spectrometrelor de masă de înaltă rezoluţie – permit determinarea directă a compoziţiei elementale pentru un compus dat. Dar, rezoluţia necesară pentru determinarea directă a compoziţiei elementare trebuie să fie cu atât mai mare cu cât masa moleculară a compusului analizat este mai mare. Acest lucru este datorat faptului că odată cu creşterea masei moleculare creşte numărul de combinaţii posibile dintre atomi, iar diferenţele dintre masele acestora scad.

Această limitare face ca la utilizarea spectrometrelor de masă de înaltă rezoluţie să poată fi determinate cu certitudine formulele moleculare a compuşilor care au masele de până la 100 unităţi atomice de masă.

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• Pe baza abundenţei izotopice – determinările în acest caz se realizează cu spectrometre de rezoluţie joasă şi au la bază faptul că elementele care intră în compoziţia compuşilor organici (elemente organogene) au abundenţe naturale caracteristice [*tabelul XIV.1*].

Deoarece la aceste elemente, izotopii cei mai uşori au abundenţă cea mai mare, se poate considera că majoritatea moleculelor organice sunt formate exclusiv din izotopii uşori ai acestor elemente, iar acestor molecule le va corespunde o masă moleculară M. În spectrul de masă, pe lângă picul corespunzător lui M, vor apare în plus picuri de intensitatea mai mică, corespunzătoare maselor mai mari (M+1), (M+2) – denumite picuri izotopice. Deoarece izotopii mai grei apar în proporţii diferite pentru fiecare element, probabilitatea de a găsi unul sau mai mulţi asemenea izotopi în moleculă poate fi calculată în funcţie de formula moleculară şi de abundenţele izotopilor [*tabelul XIV.1*]. Rezultatele acestor calcule sunt tabelate (*tabelele lui Beynon*) pentru toate combinaţiile posibile ale C, H, N şi O, până la mase de 500 unităţi atomice de masă.

Pentru determinarea formulei moleculare a unei substanţe necunoscute se vor determina înălţimile relative ale picurilor corespunzătoare valorilor (M+1) şi (M+2), faţă de picul corespunzător lui M, iar din tabelele lui Beynon se poate stabili formula moleculară cea mai probabilă.

Tabelul XIV.1. Abundenţele izotopice naturale ale elementelor din compoziţia compuşilor organici.

Izotop	Abundenţă naturală (%)	Masa izotopică	Izotop	Abundenţă naturală (%)	Masa izotopică
^{1}H	99,985	1,007825	^{29}Si	4,70	28,976491
^{2}H	0,015	2,014102	^{30}Si	3,10	29,973761
^{12}C	98,90	12,000000	^{31}P	100,00	30,973763
^{13}C	1,10	13,003354	^{32}S	95,02	31,972074
^{14}N	99,64	14,003074	^{33}S	0,75	32,971461
^{15}N	0,36	15,000108	^{34}S	4,21	33,967865
^{16}O	99,76	15,994915	^{36}S	0,02	35,967080
^{17}O	0,04	16,999133	^{35}Cl	75,80	34,968855
^{18}O	0,20	17,999160	^{37}Cl	24,20	36,965896
^{19}F	100,00	18.998405	^{79}Br	50,50	78,918348
^{23}Na	100,00	22,989767	^{81}Br	49,50	80,916334
^{28}Si	92,20	27,976927	^{127}I	100,00	126,904352

Determinarea structurii moleculelor – se face pe baza ionilor moleculari şi a fragmentelor care rezultă în urma ionizării şi fragmentării moleculelor analizate. Deoarece fragmentarea unei molecule organice se face respectându-se anumite reguli, fragmentele rezultate după ruperea legăturilor sunt caracteristice moleculei din care provin şi permit reconstituirea acesteia.

BCU "ALEXANDRU IOAN CUZA" UNIVERSITY LIBRARY

Procesele de fragmentare care au loc la înregistrarea spectrului de masă pot fi împărţite în două categorii:

- scindări simple;
- scindări cu rearanjare.

Acestea sunt determinate de tăria relativă a legături care urmează să se scindeze şi de stabilitatea ionilor şi a fragmentelor neutre rezultate.

Studiile experimentale au arătat că tendinţa de fragmentare a tuturor legăturilor multiple (C≡N, C=O, C=C, N=O, etc.) şi a următoarelor legături simple: (C–F, C–H şi C–O) este foarte mică, şi nu duc la apariţia în spectru de masă a unor semnale corespunzătoare. Cele mai importante informaţii sunt oferite de fragmentele neutre pe care le pierde ionul molecular, corespunzătoare lui $(M -1)^+$, $(M -15)^+$, $(M -18)^+$ şi $(M - 20)^+$ care reprezintă pierderea de fragmente H, CH_3, H_2O şi, respectiv, HF. Astfel, un pic $(M -1)^+$ abundent indică prezenţa unui atom de hidrogen mobil şi, implicit, absenţa altor substituenţi ce scindează uşor; un fragment $(M -15)^+$ abundent indică prezenţa unei grupe metil, fixată fie pe un carbon foarte substituit, fie plasată într-o poziţie favorabilă scindării.

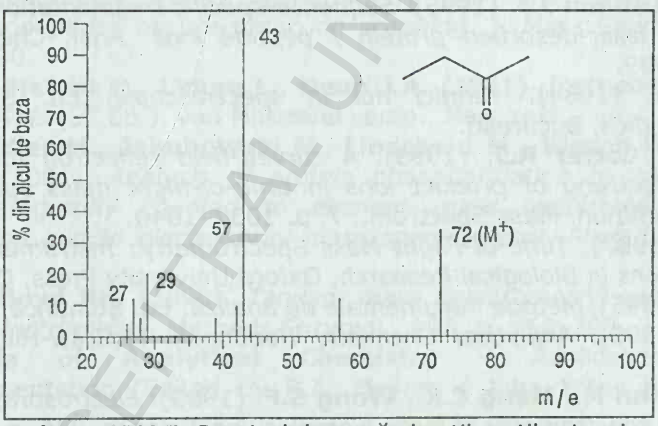


Figura XIV.5. Spectrul de masă ale etil-metil cetonei.

Pentru exemplificare să considerăm spectrul de masă ale etil-metil-cetonei [*figura XIV.5*]. În urma interpretării spectrului se pot obţine următoarele informaţii:

- masa ionului molecular (M^+) este 72, ceea ce înseamnă că masa moleculară a compusului studiat este 72;
- picul intens corespunzător lui m/e = 43 arată că scindarea cea mai probabilă în moleculă corespunde eliminării unui fragment cu masa de 29 – radicalul etil; formarea acestui radical este indicată şi de prezenţa picului la valoarea m/e = 29;

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• prezenţa picului de la m/e = 57 sugerează că o altă modalitate de scindare a moleculei este prin eliminarea unui radical metil (72 – 57 = 15).

În consecinţă molecula studiată este formată dintr-un radical etil (masa = 29), un radical metil (masa = 15), iar diferenţa de: 72 – (29+15) = 28 se poate atribui unei grupări de forma: C = O (cetonice), care nu se scindează.

Odată cu creşterea masei acestor fragmente, creşte şi numărul structurilor izomere posibile, iar stabilirea structurii moleculei iniţiale devine mai dificilă de realizat.

Bibliografie

Ahuia S., Jespersen N. (2006). *Compresive analytical Chemistry*, volume 47. Elsevier, 2006.

Aleksandrov M.L., Gall L.N., Krasnov V.B., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A. (1984). *Ion extraction from solutions at atmospheric pressures: a mass spectrometric method of analysis of bioorganic compounds*. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 277, p. 379–383.

Brown R.S., Lennon J.J. (1995). *Sequence-specific fragmentation of matrix-assisted laser-desorbed protein / peptide ions*. Anal. Chem., 67, p. 3990–3999.

Butucelea A. (1984). *Tehnici noi în spectroscopie*. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

Cornish T.J., Cotter R.J. (1993). *A curved-field reflectron for improved energy focusing of product ions in time-of-flight mass spectrometry*. Rapid Commun. Mass Spectrom., 7, p. 1037–1040.

Cotter R.J. (1997). *Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research*. Oxford University Press, Oxford.

Dăneţ A.F. (1995). *Metode intrumentale de analiză*. Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.

Dean J.A. (1995). *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.

Fenn J.B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F. (1989). *Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules*. Science, 246, p. 64–71.

Griffiths W.J., Jonsson A.P., Liu S., Rai D.K., Wang Y. (2001). *Electrospray and tandem mass spectrometry in biochemistry*. Biochem. J., 355, p. 545–561.

Harvey D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. Mcgraw-Hill Inc., Boston.

Houk R.S. (1986). *Mass-spectrometry of inductively coupled plasmas*. Anal. Chem., 58, A97.

Kaufmann R. (1995). *Matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI) mass spectrometry: a novel analytical tool in molecular biology and biotechnology*. J. Biotechnol., 41, p. 155–175.

Luca C., Duca Al., Crişan I. (1983). *Chimie analitică şi analiză instrumentală*. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

Marshall A.G., Hendrickson C.L., Jackson G.S. (1998). *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer.* Mass Spectrom. Rev., 17, p. 1–35.

Moyer S.C., Cotter R.J., Woods A.S. (2002). *Fragmentation of phosphopeptides by atmospheric pressure MALDI and ESI / Ion trap mass spectrometry*. J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 13, 3, p. 274–283.

Naşcu H.I., Jantschi L. (2006). *Chimie analitică şi instrumentală*, Ed. Academic Press: Academic Direct, Cluj-Napoca.

Pietrzyk D.J., Frank C.W. (1989). *Chimie analitică*. ed. Tehnică, Bucureşti.

Scutaru D. (1998). *Spectrometria de masă*. Ed. Cermi, Iaşi.

Settle F.A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall Inc., New Jersey.

Solouki T., Emmett M.R., Guan S., Marshall A.G. (1997). *Detection, number, and sequence location of sulfur containing amino acids and disulfide bridges in peptides by ultrahigh-resolution MALDI FTICR mass spectrometry*. Anal. Chem., 69, p. 1163–1168.

Stafford G.C., Kelley P.E., Syka J.E.P., Reynolds W.E., Todd J.F.J. (1984). *Recent improvements in and analytical applications of advanced ion-trap technology*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 60, p. 85–98.

Steen H., Kuster B., Mann M. (2001). *Quadrupole time-offlight versus triple-quadrupole mass spectrometry for the determination of phosphopeptides by precursor ion scanning*. J. Mass Spectrom., 36, p. 782–790.

Willard H., Merritt H., Lynne L., Dean J.A. (1981). *Instrumental Methods of Analysis* (5th Ed.). van Nostrand comp., New York.

Wind M., Edler M., Jakubowski N., Linscheid M., Wesch H., Lehmann W.D. (2001). *Analysis of protein phosphorylation by capillary liquid chromatography coupled to element mass spectrometry with ^{31}P detection and to electrospray mass spectrometry*. Anal. Chem., 73, p. 29–35.

Yost R.A., Boyd RK. (1990). *Tandem mass spectrometry: quadrupole and hybrid instruments*. Methods Enzymol., 193, p. 154–200.

Enciclopedia of Analytical Chemistry – Applications. Theory. Instrumentation (Edited by R.A. Meyers / John Wiley & Sons Ltd / 2010).

BCU IASI / CENTRUL DE CARTE

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂȚII
„ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI
700109 Iași, Pinului 1A, tel./fax 0232 314947
Apărut: 2014
Comanda: 520

Informații și comenzi:
www.editura.uaic.ro
editura@uaic.ro

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Problematica generală a metodelor instrumentale de analiză a fost cuprinsă în trei volume: primele două tratează predominant aspectele de ordin teoretic, iar al treilea abordează partea aplicativă a metodelor instrumentale de analiză. Modul de structurare a materialului urmează logica normală de realizare a studiilor experimentale din domeniul Geoştiinţelor: pregătirea probelor pentru analize, determinările propriu-zise şi interpretarea rezultatelor.

Primul volum include aspectele referitoare la noţiunile şi conceptele de bază în analiza instrumentală, prelevarea şi pregătirea probelor pentru analize, metodele de separare şi concentrare. În acest mod, s-a încercat o corelare cât mai bună a principiilor teoretice cu procedeele practice de analiză, pentru a facilita înţelegerea conexiunilor fireşti dintre „proba geologică" din mediul ei natural şi rezultatele analitice obţinute în laborator. Pentru fiecare metodă de analiză în parte sunt prezentate principiile teoretice de bază, aparatura utilizată în realizarea analizelor, modul de interpretare a rezultatelor obţinute şi aplicaţiile analitice ale acestor metode (cu privire specială la studiile din domeniul Geoştiinţelor).

UAIC / UNIVERSITY LIBRARY IASI

ISBN: 978-606-714-049-1 general
ISBN 978-606-714-050-7 – vol. 1

Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" Iaşi